



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

REC'D 03 DEC 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405922.2

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

PCT/EP03/11635

Anmeldung Nr:
Application no.: 02405922.2
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 29.10.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

**Verwendung von Metallkomplexverbindungen
als Oxidationskatalysatoren mit molekularem
Sauerstoff oder Luft**

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C11D/

Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Verwendung von Metallkomplexverbindungen als Oxidationskatalysatoren mit molekularem Sauerstoff oder Luft

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Metallkomplexverbindungen mit Terpyridinliganden als Oxidationskatalysatoren für Oxidationsprozesse mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft, sowie solche Metallkomplexverbindungen enthaltende Formulierungen.

Die Metallkomplexverbindungen dienen insbesondere zur Bleiche von unterschiedlichen Substraten, beispielsweise bei der Behandlung von Flecken auf Textilmaterial, ohne dabei nennenswerten Schaden an Faser und Färbungen zu verursachen.

Traditionell gelangen peroxidhaltige Bleichmittel in Wasch- und Reinigungsprozessen zum Einsatz. Bei einer Flottentemperatur von 90°C oder höher wirken sie ausgezeichnet. Mit sinkender Temperatur fällt ihre Leistungsfähigkeit jedoch merklich ab. Derzeit werden zur Aktivierung von peroxidhaltigen Bleichmitteln Persäurevorläufer verwendet. In Europäischen Waschsystemen wird überwiegend Tetraacetyl Ethylendiamin (TAED) als Aktivator eingesetzt. US-Systeme basieren hingegen häufig auf Natrium Nonanoylbenzsulfonate (Na-NOBS). Aktivatorsysteme sind im allgemeinen wirksam, besitzen jedoch einige Nachteile. So müssen u.a. Aktivatoren in stöchiometrischen Mengen zugesetzt werden. Es werden daher große Mengen benötigt und die Bleichkomponenten nehmen einen großen Raum im Waschmittel ein. Darüber hinaus zeigen die derzeit üblichen Aktivatoren unter speziellen, aber erwünschten Waschbedingungen (z.B. geringe Temperatur, kurze Waschzeit) oft eine ungenügende Bleichleistung.

Es ist bekannt, dass neben den Bleichaktivatoren, einige Übergangsmetallkomplexe in der Lage sind, Wasserstoffperoxid zu aktivieren und somit Bleichprozesse zu beschleunigen.

Hinsichtlich bleichwirksamer H_2O_2 -Aktivierung werden gegenwärtig ein- und mehrkernige Varianten von Mangankomplexen mit diversen Liganden, insbesondere mit 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazaocyclononan und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen Brückenliganden, als besonders wirksam angesehen. Derartige Katalysatoren sind unter Praxisbedingungen hinreichend stabil und enthalten mit Mn^{n+} ein ökologisch unbedenkliches Metallkation. Ihr

Einsatz ist aber leider mit einer erheblichen Schädigung von Farbstoffen und Fasern verbunden.

Ein anderer Ansatz verfolgt die Aktivierung von molekularem Sauerstoff der Luft durch Übergangsmetallkomplexe für Oxidationsprozesse.

WO00/60043 beschreibt Ethylendiamin-derivate als Übergangsmetallkomplexe in Bleichprozessen mittels Luftsauerstoffes, z. B. in der Fleckenbleiche auf Wäsche.

WO01/16272 beschreibt Triazocycloalkylverbindungen, insbesondere Triazacyclononan-derivate als Übergangsmetallkomplexe in Bleichprozessen mittels Luftsauerstoffes, z. B. in der Fleckenbleiche auf Wäsche.

In US 6245115B1 werden spezielle Übergangsmetallkomplexe während des Waschens oder einer Fleckenbehandlung eingesetzt, entfalten aber den überwiegenden Teil ihrer Wirkung erst nach dem Prozess.

In der vorliegenden Erfindung wurde nun überraschend gefunden, dass Metallkomplexe mit ausgewählten Terpyridinliganden in der Lage sind als Katalysatoren in Oxidationsprozessen mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft in verschiedenen Anwendungsgebieten zu wirken. Der Vorteil solcher Verbindungen liegt darin, dass diese während der Verwendung katalytisch wirken und somit in geringen Mengen verwendet werden können. Ausserdem wird weder eine Aktivator- noch eine Peroxidkomponente benötigt. Das ist im Hinblick auf die Umwelteigenschaften von Vorteil

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1)



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

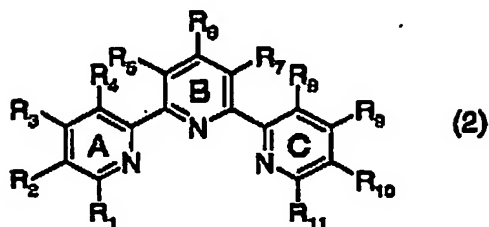
n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes ist,

Y ein Gegenion ist,

$q = z/(\text{Ladung } Y)$, und
L ein Ligand der Formel (2)



Ist, worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ und R_{11} unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder $-SO_3R_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ oder $-OR_{13}$, worin R_{13} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist; $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$; $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ oder $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, worin R_{13} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{14}, R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{14} und R_{16} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeutet,
als Katalysatoren für Oxidationen mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft.

Geeignete Substituenten für die Alkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Alkylen-Gruppen oder 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringe sind insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxyl; Sulfo; Sulfato; Halogen; Cyano; Nitro; Carboxyl; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl.

Halogen bedeutet generell vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

Geeignete Metallionen für Me sind z.B. Mangan in den Oxidationsstufen II-V, Titan in den Oxidationsstufen III und IV, Eisen in den Oxidationsstufen I bis IV, Kobalt in den Oxidationsstufen I bis III, Nickel in den Oxidationsstufen I bis III sowie Kupfer in den Oxidationsstufen I bis III. Besonders bevorzugt ist hierbei Mangan, insbesondere Mangan in den Oxidationsstufen II bis IV, vorzugsweise in der Oxidationsstufe II. Von Interesse sind ferner Titan IV, Eisen II-IV, Cobalt II-III, Nickel II-III und Kupfer II-III, insbesondere Eisen II-IV.

Für den Rest X kommen z.B. CH_3CN , H_2O , F , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $\text{R}_{17}\text{COO}^-$, R_{17}O^- , LMeO^- oder LMeOO^- in Betracht, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist, und für $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, Aryl, L und Me die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt ist R_{17} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff.

Als Gegenion Y kommen z.B. $\text{R}_{17}\text{COO}^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$, $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- oder I^- in Betracht, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist. Für R_{17} als $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl gelten die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Besonders bevorzugt ist R_{17} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff. Die Ladung des Gegenions Y ist dementsprechend bevorzugt 1- oder 2-, insbesondere 1-.

n ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1.

m ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1.

p ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2.

z ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+, insbesondere 4- bis 4+ und besonders bevorzugt 0 bis 4+. Ganz besonders bevorzugt ist z die Zahl 0.

q ist vorzugsweise eine ganze Zahl von 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 und besonders bevorzugt die Zahl 0.

Im Falle der genannten C_1 - C_{18} -Alkylreste handelt es sich generell z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind C_1 - C_{12} -Alkylreste, insbesondere C_1 - C_8 -Alkylreste und vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylreste. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

Als Arylreste kommen generell z.B. unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxyl substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxyl. Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

Im Falle der genannten C_1 - C_8 -Alkylengruppen handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylengruppen, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, oder n-Butylen. Bevorzugt sind C_1 - C_4 -Alkylengruppen. Die genannten Alkylengruppen können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein.

Als Kationen kommen generell z.B. Alkalikationen, wie Lithium, Kalium oder vor allem Natrium, Erdalkalikationen, wie Magnesium oder Calcium, oder Ammoniumkationen in Frage. Bevorzugt sind die entsprechenden Alkalikationen, insbesondere Natrium.

R_{12} ist bevorzugt Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{12} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation.

R_{13} ist bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{13} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Als Beispiele für den Rest der Formel $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ seien $-N(CH_3)-NH_2$ sowie insbesondere $-NH-NH_2$ genannt. Als Beispiele für den Rest der Formel $-OR_{13}$ seien Hydroxyl und C_1-C_4 -Alkoxy, wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, genannt.

Falls R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, handelt es sich bevorzugt um einen unsubstituierten oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, wobei bevorzugt die Stickstoffatome quaternisiert sind, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Der Piperazinring kann z.B. am nicht mit dem Pyridinring verbundenen N-Atom durch eine oder zwei unsubstituierte C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituierte C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein. Zudem sind R_{14} , R_{15} und R_{16} bevorzugt Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Als Beispiele für den Rest der Formel $-NR_{14}R_{15}$ seien $-NH_2$, $-NHCH_2CH_2OH$, $-N(CH_2CH_2OH)_2$, $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$, sowie der Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring sowie 4-Methyl-piperazin-1-yl genannt.

Bevorzugt sind Liganden L der Formel (2), worin R_6 nicht Wasserstoff bedeutet.

Bevorzugt sind ebenfalls Liganden L der Formel (2), worin R_6 bevorzugt C_1-C_{12} -Alkyl; unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1-C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder $-SO_3R_{12}$ ist, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ oder $-OR_{13}$ bedeutet, worin R_{13} jeweils Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$, worin R_{13} die angegebenen Bedeutungen hat und R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch

C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden; -NR₁₄R₁₅ oder -N⁺R₁₄R₁₅R₁₆ bedeutet, worin R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden.

Besonders bevorzugt in L ist R₆ unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff, ein Kation, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl ist; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ jeweils Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl ist; -N(CH₃)-NH₂ oder -NH-NH₂; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

Ganz besonders bevorzugt in L ist R₆ C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

Besonders wichtig als Reste R₆ in L sind C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino; oder der unsubstituierte oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring.

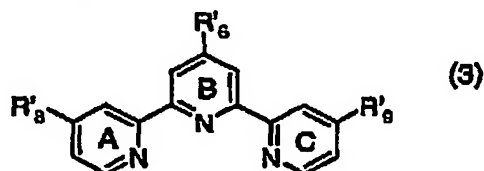
Ganz besonders wichtig als Reste R₆ in L sind C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino; oder der unsubstituierte oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring. Von besonderem Interesse ist hierbei Hydroxyl.

Für R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ in L gelten hierbei die oben für R₆ angegebenen Bevorzugungen, wobei diese Reste jedoch zusätzlich Wasserstoff bedeuten können.

Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ und R_{11} in L Wasserstoff und R_6 in L ist ein von Wasserstoff verschiedener Rest, für welchen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

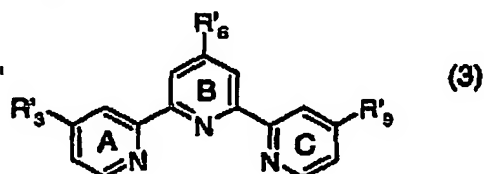
Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind $R_1, R_2, R_4, R_5, R_7, R_9, R_{10}$ und R_{11} in L Wasserstoff und R_3, R_6 und R_8 in L sind von Wasserstoff verschiedene Reste, für welche jeweils die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3)



wobei für R'_3 und R'_9 die oben für R_3 und R_9 und für R'_6 die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Mehr bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3)



worin R'_3, R'_6 und R'_9 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azapanring bedeuten.

Eine ebenfalls bevorzugte Ausführung der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1')



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

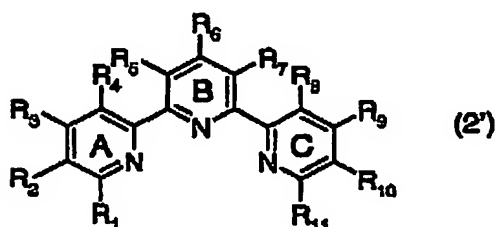
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes ist,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L' ein Ligand der Formel (2')



ist, worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅; -N⁺R₁₄R₁₅R₁₆; -(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆; -N(R₁₃)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₃)-(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆; -N[(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆]₂; -N(R₁₃)-N-R₁₄R₁₅ oder -N(R₁₃)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆, worin R₁₃ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeutet, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten R₁ - R₁₁ ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält, als Katalysatoren für Oxidationen mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft.

Geeignete Substituenten für die Alkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Alkylen-Gruppen oder 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringe sind insbesondere C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxyl; Sulfo;

Sulfato; Halogen; Cyano; Nitro; Carboxyl; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl.

Geeignete Metallionen für Me für die Verbindungen der Formel (1') sind z.B. Mangan in den Oxidationsstufen II-V, Titan in den Oxidationsstufen III und IV, Eisen in den Oxidationsstufen I bis IV, Kobalt in den Oxidationsstufen I bis III, Nickel in den Oxidationsstufen I bis III sowie Kupfer in den Oxidationsstufen I bis III. Besonders bevorzugt ist hierbei Mangan, insbesondere Mangan in den Oxidationsstufen II bis IV, vorzugsweise in der Oxidationsstufe II. Von Interesse sind ferner Titan IV, Eisen II-IV, Cobalt II-III, Nickel II-III und Kupfer II-III, insbesondere Eisen II-IV.

Für den Rest X für die Verbindungen der Formel (1') kommen z.B. CH₃CN, H₂O, F⁻, Cl⁻, Br⁻, HOO⁻, O₂²⁻, O²⁻, R₁₇COO⁻, R₁₇O⁻, LMeO⁻ oder LMeOO⁻ in Betracht, worin R₁₇ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist, und für C₁-C₁₈-Alkyl, Aryl, L und Me die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt ist R₁₇ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff.

Als Gegenion Y für die Verbindungen der Formel (1') kommen z.B. R₁₇COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, R₁₇SO₃⁻, R₁₇SO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ oder I⁻ in Betracht, worin R₁₇ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist. Für R₁₇ als C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl gelten die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Besonders bevorzugt ist R₁₇ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff. Die Ladung des Gegenions Y ist dementsprechend bevorzugt 1- oder 2-, insbesondere 1-.

n ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1.

m ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1.

p ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2.

z ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+, insbesondere 4- bis 4+ und besonders bevorzugt 0 bis 4+. Ganz besonders bevorzugt ist **z** die Zahl 0.

q ist für die Verbindungen der Formel (1') vorzugsweise eine ganze Zahl von 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 und besonders bevorzugt die Zahl 0.

Im Falle der genannten C_1 - C_{18} -Alkylreste für die Verbindungen der Formel (2') handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind C_1 - C_{12} -Alkylreste, insbesondere C_1 - C_8 -Alkylreste und vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylreste. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

Als Arylreste für die Verbindungen der Formel (2') kommen z.B. unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxyl substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxyl.

Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

Im Falle der genannten C_1 - C_6 -Alkylengruppen für die Verbindungen der Formel (2') handelt es sich z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylengruppen, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, oder n-Butylen. Bevorzugt sind C_1 - C_4 -Alkylengruppen. Die genannten Alkylengruppen können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein.

Halogen für die Verbindungen der Formel (1') und (2') bedeutet vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

Als Kationen für die Verbindungen der Formel (1') und (2') kommen z.B. Alkalikationen, wie Lithium, Kalium oder vor allem Natrium, Erdalkalikation, wie Magnesium oder Calcium, oder Ammoniumkationen in Frage. Bevorzugt sind die entsprechenden Alkalikationen, insbesondere Natrium.

R_{12} in Verbindungen der Formel (2') ist bevorzugt Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{12} Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation.

R_{13} in Verbindungen der Formel (2') ist bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist R_{13} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Als Beispiele für den Rest der Formel $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ seien $-N(CH_3)-NH_2$ sowie insbesondere $-NH-NH_2$ genannt. Als Beispiele für den Rest der Formel $-OR_{13}$ seien Hydroxyl und C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, genannt.

Falls R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, handelt es sich bevorzugt um einen unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, wobei bevorzugt die Stickstoffatome quaternisiert sind, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

Der Piperazinring kann z.B. am nicht mit dem Pyridinring verbundenen N-Atom durch eine oder zwei unsubstituierte C_1 - C_4 -Alkyl und/oder substituierte C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Zudem sind R_{14} , R_{15} und R_{16} bevorzugt Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Als Beispiele für den Rest der Formel $-NR_{14}R_{15}$ seien $-NH_2$, $-NHCH_2CH_2OH$, $-N(CH_2CH_2OH)_2$, $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$, sowie der Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring sowie 4-Methyl-piperazin-1-yl genannt.

Bevorzugt sind Liganden L' der Formel (2'), worin R₆ bevorzugt unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₂R₁₂ ist, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff, ein Kation, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl ist; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃ ist, worin R₁₃ jeweils Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl ist; -N(CH₃)-NH₂ oder -NH-NH₂; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino bedeutet, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆ ist, worin R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein C₁-C₄-Alkyl oder durch mindestens ein unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl und/oder substituiertes C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkyl-NR₁₄R₁₅ bedeutet, worin R₁₄ und R₁₅ die oben genannten Bedeutungen haben können.

Ganz besonders bevorzugt ist R₆ in L' der Formel (2') C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder ein unsubstituierter oder durch eine oder zwei unsubstituierte C₁-C₄-Alkyl und/oder substituierte C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Azepanring, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann.

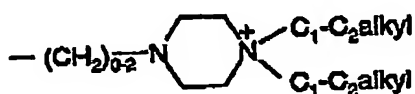
Als ebenfalls ganz besonders bevorzugter Rest für R₆ sei



erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

Besonders wichtig als Reste R_6 in L' der Formel (2') sind C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder der unsubstituierte oder durch mindestens ein C_1 - C_4 -Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Stickstoffatome gegebenenfalls quaternisiert sein können.

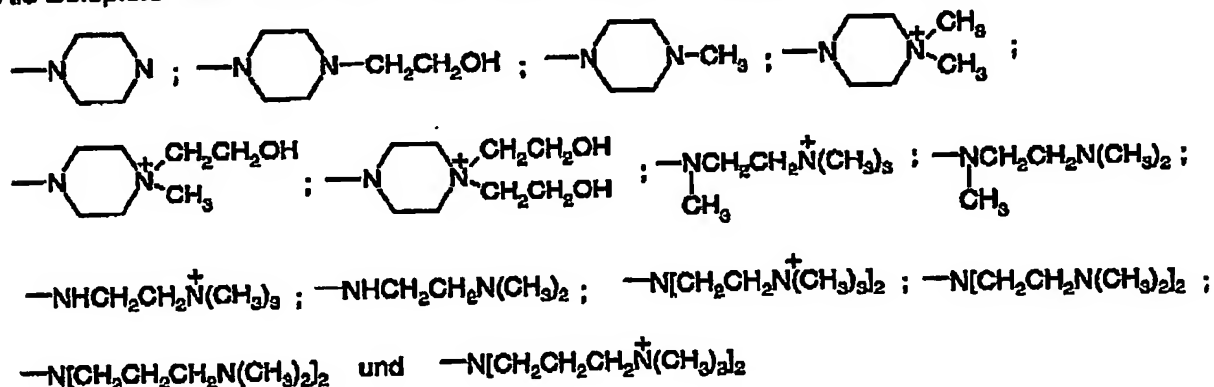
Als weiteres besonders wichtiges Beispiel für R_6 in L' der Formel (2') sei der Rest



erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

Ganz besonders wichtig als Reste R_6 in L' der Formel (2') sind C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder der unsubstituierte oder durch mindestens ein C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können.

Als Beispiele des Restes R_6 in L' der Formel (2') sind insbesondere -OH



zu erwähnen.

Von besonderem Interesse ist hierbei Hydroxyl.

Für $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ und R_{11} in L' der Formel (2') gelten hierbei die oben für R_6 in L' der Formel (2') angegebenen Bevorzugungen, wobei diese Reste jedoch zusätzlich Wasserstoff bedeuten können.

Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ und R_{11} in L' der Formel (2') Wasserstoff und R_6 in L' der Formel (2') ist ein von Wasserstoff verschiedener Rest, für welchen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

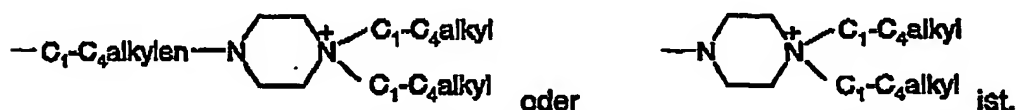
Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind $R_1, R_2, R_4, R_5, R_7, R_8, R_{10}$ und R_{11} in L' der Formel (2') Wasserstoff und R_3, R_6 und R_9 sind in L' der Formel (2') von Wasserstoff verschiedene Reste, für welche jeweils die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Eine ebenfalls bevorzugte erfindungsgemässe Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1') ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{11}$ in L' , bevorzugt R_3, R_6 und/oder R_9 , einen der folgenden Reste $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, worin R_{13} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{14}, R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{16} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{14} und R_{16} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ worin R_{13} und R_{16} die oben angegebenen Bedeutungen haben und R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

Eine ebenfalls mehr bevorzugte erfindungsgemässe Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1') ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{11}$ in L', bevorzugt R_3 , R_8 und/oder R_9 , einen der folgenden Reste

$-(C_1-C_4alkylen)-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_4alkylen)-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$;
 $-N[(C_1-C_4alkylen)-N^+R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$, worin R_{13} Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder Aryl ist und R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_4alkylen)-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_4alkylen)-NR_{14}R_{15}$;
 $-N[(C_1-C_4alkylen)-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$, worin R_{13} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl oder Aryl sind und R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

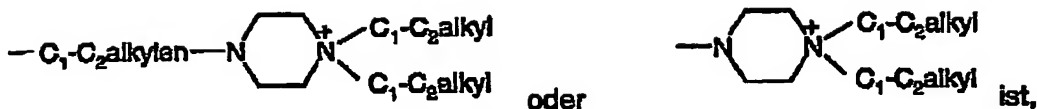
Eine ebenfalls wichtige erfindungsgemässe Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1') ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{11}$ in L', bevorzugt R_3 , R_8 und/oder R_9 , einen Rest



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können.

Der Piperazinring kann gegebenenfalls auch substituiert sein.

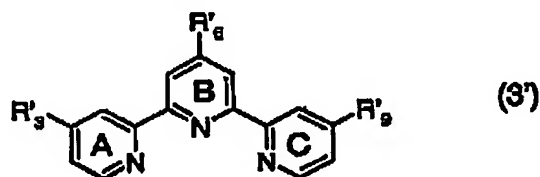
Eine ebenfalls besonders wichtige erfindungsgemässe Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1') ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{11}$ in L', bevorzugt R_3 , R_8 und/oder R_9 , einen Rest



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann und worin die Alkylgruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiert sein können.

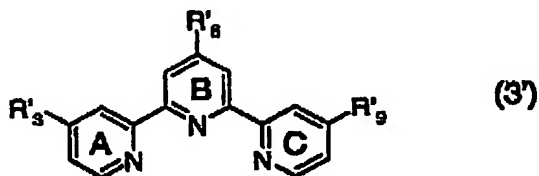
Der Piperazinring kann gegebenenfalls auch substituiert sein.

Bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3')



wobei für R'_3, R'_6 und R'_9 die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'_3 und R'_9 zusätzlich Wasserstoff sein können.

Mehr bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3')

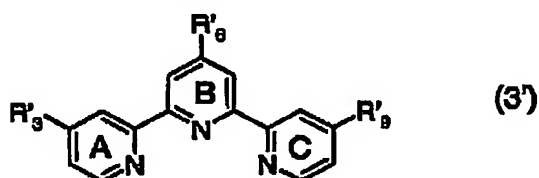


wobei für R'_3, R'_6 und R'_9 die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'_3 und R'_9 zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R'_3, R'_6 und R'_9 einen Rest
- (C₁—C₆alkylen)—N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆; —N(R₁₃)—(C₁—C₆alkylen)—N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆;
 - N[(C₁—C₆alkylen)—N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆]₂; —N(R₁₃)—N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆, worin R₁₃ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁—C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder —NR₁₄R₁₅; —(C₁—C₆alkylen)—NR₁₄R₁₅;

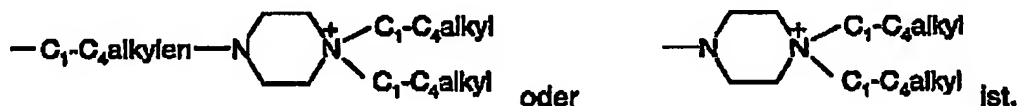
$-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$, worin R_{13} und R_{15} die oben angegebenen Bedeutungen haben und R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl und/oder substituiertes C_1-C_4 -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellen.

Noch mehr bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3')



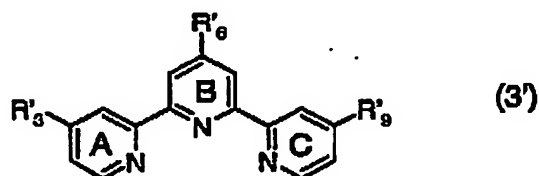
wobei für R'_3 , R'_6 und R'_9 die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'_3 und R'_9 zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

(I) mindestens einer der Substituenten R'_3 , R'_6 und R'_9 einen der Reste



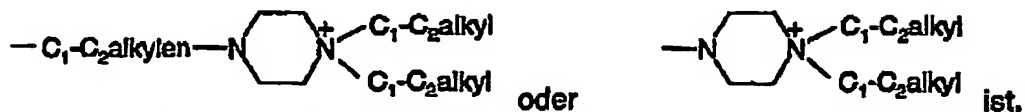
worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen.

Speziell bevorzugt als Liganden L' sind solche der Formel (3')



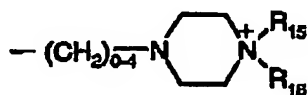
wobei für R'_3 , R'_6 und R'_9 die oben für R_6 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'_3 und R'_9 zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R'_3 , R'_8 und R'_9 einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen.

Insbesondere kann R'_8 , R'_9 und/oder R'_9 in L' der Formel (2') einen Rest



worin R_{15} und R_{16} die oben genannten Bedeutungen haben und der Ring gegebenenfalls substituiert ist, bedeuten.

In L' können R'_8 und R'_9 ebenfalls noch Wasserstoff sein.

Bevorzugt als L' der Formeln (2) und (2') sind Verbindungen, worin 1 quaternisiertes Stickstoffatom vorhanden ist.

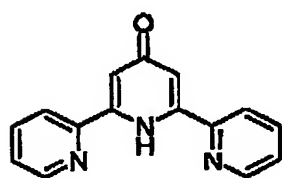
Ebenfalls bevorzugt als L' der Formeln (2) und (2') sind Verbindungen worin 2 oder 3 quaternisierte Stickstoffatome vorhanden sind.

Besonders bevorzugt als L' der Formeln (2) und (2') sind Verbindungen, worin alle quaternisierte Stickstoffatome nicht direkt an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

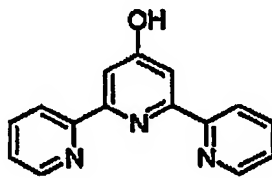
Metallkomplexverbindungen der Formel (1) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren erhalten werden. Man erhält sie auf an sich bekannte Art und Weise, indem man mindestens einen Liganden L der Formel (2) im gewünschten molaren Verhältnis mit einer Metall-Verbindung, insbesondere einem Metallsalz, wie dem Chlorid, zum entsprechenden Metallkomplex umsetzt. Die Umsetzung erfolgt z.B. in einem Lösungsmittel, wie Wasser oder einem niederen Alkohol, wie Ethanol, bei einer Temperatur von beispielsweise 10 bis 60°C, insbesondere bei Raumtemperatur.

Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1') enthaltend den Liganden L' können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Diese Verfahren sind beschrieben in K. T. Potts, D. Konwar, J. Org. Chem. 2000, 56, 4815-4816, E. C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 1405-1409, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, New. J. Chem. 1992, 16, 855-867, G. Lowe et al., J. Med. Chem., 1999, 42, 999-1006, E.C. Constable, P. Harveson, D.R. Smith, L. Whall, Polyhedron 1997, 16, 3615-3623, R. J. Sundberg, S. Jiang, Org. Prep. Proced. Int. 1997, 29, 117-122, T. Sammakia, T. B. Hurley, J. Org. Chem. 2000, 65, 974-978 und J. Limburg et al., Science 1999, 283, 1524-1527.

Liganden der Formeln (2), (2'), (3) und (3'), welche durch Hydroxyl substituiert sind, können auch gemäss dem folgenden Schema als Verbindungen mit Pyridonstruktur formuliert werden (hier am Beispiel eines in 4'-Stellung durch Hydroxyl substituierten Terpyridins illustriert):



Terpyridin-4'-on-Gerüst



Terpyridin-4'-ol-Gerüst

Die besondere Stellung innerhalb der Terpyridin-Familie liegt darin, dass diese Liganden deprotonierbar sind und daher als anionische Liganden fungieren können.

Generell sind daher unter durch Hydroxyl substituierten Terpyridinen auch solche mit entsprechender Pyridon-Struktur zu verstehen.

Liganden der Formeln (2), (2'), (3) und (3') sind bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt. Hierzu kann man beispielsweise zwei Teile Pyridin-2-carbonsäureester und einen Teil Aceton mit Natriumhydrid zur Reaktion bringen und die nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Zwischenstufe, ein 1,3,5-Triketon, zum Aufbau des mittleren Pyridinrings mit Ammoniumacetat reagieren lassen. Man erhält die entsprechenden Pyridonderivate, welche sich durch Umsetzen mit einem Chlorierungsmittel wie $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$ in die Chlorverbindungen transformieren lassen. Reaktionen dieser Verbindungen mit Aminen, wahlweise in Anwesenheit eines Überschusses an redoxaktiven

Übergangsmetallsalzen wie Eisen oder Ruthenium zur Beschleunigung der Substitution, ergibt Amin-substituierte Terpyridine. Solche Herstellungsverfahren sind beispielsweise in J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 1405-1409 (E.C. Constable et al.) und New. J. Chem. 1992, 16, 855-867 beschrieben.

Es wurde nun gefunden, das sich zur beschleunigten Substitution von Halogenid durch Amin am Terpyridingerüst auch katalytische Mengen an Nicht-Übergangsmetallsalzen wie z.B. Zink(II)-Salze verwenden lassen, was Reaktionsführung und Aufarbeitung wesentlich vereinfacht.

Bevorzugt finden die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') Verwendung zusammen mit molekularem Sauerstoff und/oder mit Luft in Medien die frei von Wasserstoffperoxid oder dessen Vorläufer sind. Als Beispiele hierzu seien die folgenden Anwendungen genannt:

- a) Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial im Rahmen eines Waschprozesses oder durch direktes Auftragen eines Fleckenentferners
- b) Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen beim Waschen von Textilmaterial,
- c) Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Küchenoberflächen, Kacheln oder Fliesen, z.B. zum Entfernen von Flecken, die durch Einwirkung von Schimmelpilzen entstanden sind ("mold stains"),
- d) Verwendung in Wasch- und Reinigungslösungen, die eine antibakterielle Wirkung zeigen.
- e) als Vorbehandlungsmittel für die Textilbleiche,
- f) als Katalysatoren in selektiven Oxidationen im Rahmen der organischen Synthese
- g) Abwasserreinigung
- h) Sterilisierung und
- i) Kontaktinsendesinfektion.

Eine weitere Verwendung betrifft die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und /oder (1') als Katalysatoren für Reaktionen mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft zum Bleichen im Rahmen der Papierherstellung. Dies betrifft insbesondere das Bleichen der sog. Pulpe, wobei dieses gemäss der hierzu üblichen Verfahren erfolgen kann. Ferner von Interesse ist die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1)

und/oder (1') als Katalysatoren für Reaktionen mit molekularem Sauerstoff oder Luft zum Bleichen von bedrucktem Altpapier.

Bevorzugt ist die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und /oder (1') als Katalysatoren für Reaktionen mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft zum Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial, zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen im Rahmen eines Waschprozesses, oder zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Küchenoberflächen, Kacheln oder Fliesen. Die bevorzugten Metalle sind in diesem Fall Mangan und/oder Eisen.

Hervorzuheben ist, dass die Verwendung der Metallkomplexverbindungen z. B. beim Bleichen von Textilmaterial keinen nennenswerten Schaden an Fasern und Färbungen verursacht.

Verfahren zur Fleckenbleiche in einer Waschlösung werden in der Regel so ausgeführt, dass man der Waschlösung, die ein peroxidfrees Waschmittel enthält, eine oder mehrere Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') zusetzt. Alternativ kann man ein Waschmittel zusetzen, welches schon eine oder zwei Metallkomplexverbindungen enthält. Selbstverständlich können in dieser wie auch in den anderen Anwendungen die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') auch alternativ in situ gebildet werden, wobei man das Metallsalz (z.B. Mangan(II)-Salz, wie Mangan(II)-Chlorid und/oder Eisen(II)-Salz, wie Eisen(II)-Chlorid) und den Liganden in den gewünschten molaren Verhältnissen zugibt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, enthaltend

- I) 0 - 50 Gew.%, vorzugsweise 0 - 30 Gew.%, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 0 - 70 Gew.%, vorzugsweise 0 - 50 Gew.%, C) einer Buildersubstanz,
- III) D) mindestens eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) und /oder (1') in einer Menge, die in der Lösung eine Konzentration von 0.5 - 100, vorzugsweise 1 - 50 mg/L Lösung ergibt, wenn man der Lösung 0.5 bis 20 g/L des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittels zusetzt, und
- IV) Wasser bis 100 Gew.%.

Die obigen Prozentangaben sind jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Bevorzugt enthalten die Mittel 0.005 - 2 Gew-% mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1) und /oder (1'), insbesondere 0.01 - 1 Gew-% und vorzugsweise 0.05 bis 1 Gew-%.

Falls die erfindungsgemässen Mittel eine Komponente A) und/oder B) enthalten, so ist deren Menge vorzugsweise 1 - 50 Gew-%, insbesondere 1 - 30 Gew-%.

Falls die erfindungsgemässen Mittel eine Komponente C) enthalten, so ist deren Menge vorzugsweise 1 - 70 Gew-%, insbesondere 1 - 50 Gew-%. Besonders bevorzugt ist eine Menge von 5 bis 50 Gew-% und insbesondere eine Menge von 10 bis 50 Gew-%.

Entsprechende Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichverfahren werden in der Regel so ausgeführt, dass man eine wässrige Flotte verwendet, die 0,1 - 200 mg einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) und/oder (1') pro Liter Flotte enthält. Vorzugsweise enthält die Flotte 1 bis 50 mg mindestens einer Verbindung der Formel (1) und/oder (1') pro Liter Flotte. Zur Erhöhung der Aktivität kann zum Beispiel Luft und/oder molekularer Sauerstoff durch die Flotte geblasen werden.

Das erfindungsgemässe Mittel kann z.B. ein peroxidfreies Vollwaschmittel, ein separates Bleichzusatzmittel oder ein direkt anzuwendender Fleckenentferner sein. Ein Bleichzusatzmittel findet Verwendung bei der Entfernung von farbigen Anschmutzungen auf Textil in einer separaten Flotte, bevor die Kleider mit einem bleichmittelfreien Waschmittel gewaschen werden. Ein Bleichzusatzmittel kann auch in einer Flotte zusammen mit einem bleichmittelfreien Waschmittel eingesetzt werden.

Fleckenentferner können direkt auf das entsprechende Textil aufgetragen werden und dienen besonders zur Vorbehandlung bei starken lokalen Verschmutzungen. Das Auftragen kann in flüssiger Form, mittels eines Sprayverfahrens oder als feste Substanz erfolgen.

Das erfindungsgemässe Wasch- oder Reinigungsmittel kann in fester oder flüssiger Form vorliegen, beispielsweise als flüssiges, nichtwässriges Waschmittel, enthaltend nicht mehr als 5, vorzugsweise 0 bis 1 Gew-% Wasser, und als Basis eine Suspension einer Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid haben, z. B. wie in GB-A-2,158,454 beschrieben.

Vorzugsweise liegt das Wasch- oder Reinigungsmittel als Pulver, Tablette (ein- oder mehrschichtig) oder insbesondere als Granulat vor.

Dieses kann z. B. hergestellt werden, indem man zunächst ein Ausgangspulver herstellt durch Sprühtrocknen einer wässrigen Anschlammung, enthaltend alle vorstehend aufgeführten Komponenten ausser der Komponente D), und anschliessend die trockenen Komponenten D) zugibt und alles miteinander vermischt. Man kann auch die Komponente D) zu einer wässrigen Anschlammung, enthaltend die Komponenten A), B) und C), zugeben und danach sprühtrocknen.

Es ist ausserdem möglich, von einer wässrigen Anschlammung auszugehen, die zwar die Komponenten A) und C), die Komponente B) aber nicht oder nur teilweise enthält. Die Anschlammung wird sprühgetrocknet, dann die Komponente D) mit der Komponente B) vermischt und zugesetzt.

Es ist auch möglich, alle Komponenten trocken zu mischen.

Das anionische Tensid A) kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tensid oder eine Mischung aus diesen sein. Bevorzugte Sulfate sind solche mit 12 - 22 C-Atomen im Alkylrest, ggf. in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10 - 20 C-Atome besitzt.

Bevorzugte Sulfonate sind z. B. Alkylbenzolsulfonate mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest. Das Kation bei den anionischen Tensiden ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium.

Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel $R_{18}-CO-N(R_{20})-CH_2COOM^1$, worin R_{18} Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest, R_{20} C₁-C₄-Alkyl und M^1 ein Alkalimetall bedeutet.

Das nichtionische Tensid B) kann z. B. ein Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt, sein.

Als Buildersubstanz C) kommen z. B. Alkalimetallphosphate, insbesondere Triphosphate, Karbonate oder Bikarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate,

Aluminiumsilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$, worin t eine Zahl zwischen 1,9 und 4 und p eine Zahl zwischen 0 und 20 ist.

Von den Aluminiumsilikaten sind die kommerziell unter den Namen Zeolith A, B, X und HS erhältlichen bevorzugt, sowie Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere dieser Komponenten.

Bevorzugt unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, und Acrylate, sowie deren Copolymere mit Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Ethylendiamindisuccinat sowohl in racemischer Form als auch in der enantiomerenreinen (S,S)-Form.

Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetallsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.

Die Mittel können zusätzlich zu der erfindungsgemässen Kombination einen oder mehrere optische Aufheller enthalten, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylamino-stilben-disulfonsäure, Bis-triazolyl-stilben-disulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranylbiphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolylderivat, Cumarinderivat oder ein Pyrazolinderivat.

Ferner können die Mittel Suspendiermittel für Schmutz, z. B. Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulatoren, z. B. Alkali oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregulatoren, z. B. Seife, Salze zur Regelung der Sprühtrocknung und der Granuliereigenschaften, z. B. Natriumsulfat, Duftstoffe sowie gegebenenfalls, Antistatika und Weichspüler, Enzyme, wie Amylase, Proteasen, Cellulasen, Lipasen und/oder Oxidasen, Pigmente und/oder Nuanciermittel enthalten.

Zur Erhöhung der Bleichwirkung können die Mittel zusätzlich zu den hier beschriebenen Katalysatoren Photokatalysatoren enthalten, die auf Basis der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff wirken.

Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemässen Mitteln sind Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschlösung befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern. Vorzugsweise handelt es sich um Polyvinylpyrrolidone oder Polyvinylpyridin-N-oxide, die gegebenenfalls durch Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60000, vor allem von 10000 bis 50000. Diese Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0.05 bis 5 Gew.-%, vor allem 0.2 bis 1.7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung sind Granulate, welche die erfindungsgemässen Katalysatoren enthalten, und die geeignet sind, um in ein pulver- oder granulatförmiges Wasch-, Reinigungs- oder Bleichmittel eingearbeitet zu werden. Solche Granulate enthalten vorzugsweise:

- a) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1) und /oder (1'),
- b) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 99 Gew.-% und insbesondere 20 bis 80 Gew.-% eines Bindemittels,
- c) 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-% eines Umhüllungsmaterials,
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines weiteren Zusatzes sowie
- e) 0 bis 20 Gew.-% Wasser.

Als Bindemittel (b) kommen wasserlösliche, dispergierbare oder in Wasser emulgierbare, anionische Dispergatoren, nichtionische Dispergatoren, Polymere und Wachse in Betracht.

Bei den verwendeten anionischen Dispergatoren handelt es sich z. B. um die im Handel erhältlichen wasserlöslichen anionischen Dispergiermittel für Farbstoffe, Pigmente etc. Insbesondere kommen folgende Produkte in Frage: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit ggf. chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und ggf. Formaldehyd,

(Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäure, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpolyglykolethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren, Na-Salze von Dialkylsulfobornsteinsäure, Na-Salze von Alkyldiglykolethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxiligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

Besonders geeignete anionische Dispergatoren sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl.

Geeignete nichtionische Dispergatoren sind vor allem in Wasser emulgierbare, dispergierbare, oder lösliche Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von vorzugsweise mindestens 35°C. Es handelt sich zum Beispiel um folgende Verbindungen:

1. Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, vor allem Cetylalkohol,
2. Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 80 Mol Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 C-Atomen oder an Benzylalkohole, Phenylphenole, Benzylphenole oder Alkylphenole, deren Alkylreste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen,
3. Alkylenoxid-, insbesondere Propylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate),
4. Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte an Diamine, vor allem Ethylendiamin,
5. Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 C-Atome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxyniederalkylgruppe aufweisenden Amin oder Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte dieser hydroxyalkylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte,
6. Sorbitanester, vorzugsweise mit langkettigen Estergruppen, oder ethoxylierte Sorbitanester, wie z. B. Polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 10 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten,

7. Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Glycerin oder Pentaerythrit, und
8. Fettalkoholpolyglykolether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxid und 3 bis 30 Mol Propylenoxid an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Besonders geeignete nichtionogene Dispergatoren sind Tenside der Formel



worin

R_{23} C_8-C_{22} -Alkyl oder C_8-C_{18} -Alkenyl;

R_{24} Wasserstoff; C_1-C_4 -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;

"Alkyl" einen Alkylrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und

n eine Zahl von 1 bis 60

bedeuten.

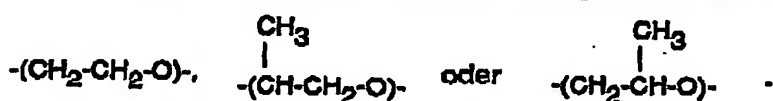
Die Substituenten R_{23} und R_{24} in der Formel (7) stellen vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeuten R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander je einen Alkylrest mit 9 bis 14 C-Atomen.

Als aliphatische gesättigte Monoalkohole können natürliche Alkohole, wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, sowie synthetische Alkohole, wie z.B. 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, C_8-C_{11} -Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol oder lineare primäre Alkohole (Alfole) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen. Einige Vertreter dieser Alfole sind Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) oder Alfol (16-18). ("Alfol" ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Sasol Limited).

Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenyalkohol, Hexadecenyalkohol oder Oleylalkohol.

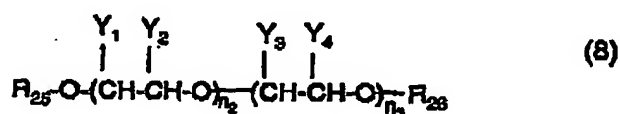
Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen aus zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich von Sojafettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talgölen ableiten.

(Alkylen-O)-Ketten sind bevorzugt zweiwertige Reste der Formeln



Beispiele für einen cycloaliphatischen Rest sind Cycloheptyl, Cyclooctyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Vorzugsweise kommen als nichtionogene Dispergatoren Tenside der Formel



in Betracht, worin

R_{25} C_8 - C_{22} -Alkyl;

R_{26} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

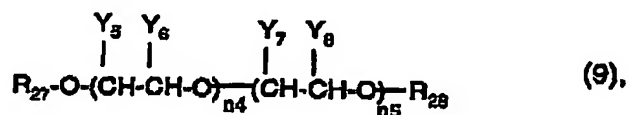
$\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{Y}_3$ und Y_4 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

n_2 eine Zahl von 0 bis 8; und

n_3 eine Zahl von 2 bis 40;

bedeuten.

Weitere wichtige nichtionogene Dispergatoren entsprechen der Formel



worin

R_{27} C_8 - C_{14} -Alkyl;

R_{28} C_1 - C_4 -Alkyl;

$\text{Y}_5, \text{Y}_6, \text{Y}_7$ und Y_8 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei einer der Reste Y_5, Y_6 bzw. Y_7, Y_8 immer Wasserstoff ist; und

n_4 und n_5 , unabhängig voneinander, eine ganze Zahl von 4 bis 8;

bedeuten.

Die nichtionogenen Dispergatoren der Formeln (7) bis (9) können als Gemische eingesetzt werden. So kommen beispielsweise als Tensidgemische nicht-endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (7), z.B. Verbindungen der Formel (7), worin

R_{23} C_8 - C_{22} -Alkyl,

R_{24} Wasserstoff und

die Alkylen-O-Kette den Rest $-(CH_2-CH_2-O)-$

bedeuten sowie endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (9) in Betracht.

Als Beispiele für die nichtionogene Dispergatoren der Formeln (7), (8) oder (9) sind Umsetzungsprodukte eines C_{10} - C_{15} -Fettalkohols, z.B. eines C_{15} -Oxoalkohols mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid oder das Umsetzungsprodukt aus einem Mol eines C_{15} -Fettalkohols mit 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Butylenoxid zu nennen, wobei die Additionsprodukte jeweils mit C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Butyl, endgruppenverschlossen sein können.

Diese Dispergatoren können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren Dispergatoren verwendet werden.

Anstelle von oder zusätzlich zu dem anionischen oder nichtionischen Dispergator können die erfindungsgemässen Granulate ein wasserlösliches organisches Polymer als Bindemittel enthalten. Diese Polymere können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden.

Als wasserlösliche Polymere kommen z. B. Polyethylenglykole, Copolymere von Ethylenoxid mit Propylenoxid, Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyridin-N-oxide, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen α -Olefinen, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylamiden, quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethyl-

methacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, ggf. verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren in Frage.

Unter diesen organischen Polymeren sind Polyethylenglykole, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylate besonders bevorzugt.

Als wasseremulgierbare oder wasserdispergierbare Bindemittel kommen auch Paraffinwachse in Betracht.

Als Umhüllungsmaterialien (c) kommen vor allem wasserlösliche und wasserdispergierbare Polymere und Wachse in Betracht. Unter diesen sind Polyethylenglykole, Polyamide, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate, Paraffine, Fettsäuren, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylate bevorzugt.

Als weitere Zusatzstoffe (d) kommen z.B. Netzmittel, Entstäuber, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger, optische Aufheller und Sequestriermittel in Betracht.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Granulate erfolgt z. B. ausgehend von:

- a) einer Lösung oder Suspension mit anschliessendem Trocknungs-/Formgebungsschritt oder
- b) einer Suspension des Wirkstoffes in einer Schmelze mit anschliessender Formgebung und Erstarrung.

a) Man löst zunächst den anionischen oder nichtionischen Dispergator und/oder das Polymer und gegebenenfalls die weiteren Zusätze in Wasser und rührt, gegebenenfalls unter Erwärmen, solange, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Anschliessend wird in dieser wässrigen Lösung der erfindungsgemässe Katalysator gelöst oder suspendiert. Der Feststoffgehalt der Lösung sollte vorzugsweise mindestens 30 Gew.%, vor allem 40 bis 50

Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, betragen. Die Viskosität der Lösung liegt bevorzugt unter 200 mPas.

Der so zubereiteten wässrigen Lösung, enthaltend den erfindungsgemässen Katalysator, wird dann in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzogen, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel (Granulate) gebildet werden. Zur Herstellung der Granulate aus der wässrigen Lösung sind bekannte Verfahren geeignet. Prinzipiell eignen sich sowohl Verfahren mit einer kontinuierlichen als auch mit einer diskontinuierlichen Prozessführung. Bevorzugt werden kontinuierlich arbeitende Prozesse, insbesondere Sprühtrocknungs- und Wirbelschicht-Granulationsverfahren angewendet.

Geeignet sind insbesondere Sprühtrocknungsverfahren, in denen die Wirkstofflösung in eine Kammer mit zirkulierender heisser Luft gesprüht wird. Die Atomisierung der Lösung erfolgt z.B. mit Einstoff- oder 2-Stoffdüsen oder durch den Dralleffekt einer schnell rotierenden Scheibe. Das Sprühtrocknungsverfahren kann zur Vergrösserung der Partikelgrösse mit einer zusätzlichen Agglomeration der Flüssigkeitspartikel mit festen Keimen in einem in der Kammer integrierten Wirbelbett kombiniert werden (sog. Fluid-Spray). Die aus einem konventionellen Sprühtrocknungsverfahren entstandenen Feinpartikel ($<100\mu\text{m}$) können gegebenenfalls nach dem Abtrennen aus dem Abluftgasstrom ohne weitere Behandlung als Keime direkt in den Sprühkegel des Atomisators des Sprühtrockners zur Agglomeration mit den Flüssigkeitstropfen des Wirkstoffes zugeführt werden.

Den Lösungen, enthaltend den erfindungsgemässen Katalysator, Bindemittel und weitere Zusätze, lässt sich das Wasser während des Granulationsschrittes rasch entziehen. Ein Agglomerieren der sich im Sprühkegel bildenden Tropfen, bzw. Tropfen mit Feststoffpartikeln ist ausdrücklich beabsichtigt.

Falls erforderlich, werden die im Sprühtrockner gebildeten Granulate in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren, z.B. durch einen Siebungsvorgang abgetrennt. Die Feinanteile und das Überkorn werden im Verfahren entweder direkt (ohne Zwischenlösen) rezykliert oder in der flüssigen Wirkstoffformulierung gelöst und anschliessend nochmals granuliert.

Eine weitere Herstellungsmethode gemäss a) ist ein Verfahren wobei das Polymer mit Wasser gemischt wird und anschliessend der Katalysator in die Polymerlösung

gelöst/suspendiert wird. Hiermit wird eine wässrige Phase gebildet wobei der erfindungsgemässe Katalysator homogen in dieser Phase verteilt ist. Zur gleichen Zeit oder anschliessend wird die wässrige Phase in eine Flüssigkeit, die nicht mit Wasser mischbar ist, dispergiert in Anwesenheit eines Dispersionsstabilisators damit eine stabile Dispersion gebildet wird. Anschliessend wird das Wasser aus der Dispersion entfernt durch Destillation, wobei im wesentlichen trockene Teilchen gebildet werden. In diesen Teilchen ist der Katalysator homogen in der Polymermatrix verteilt.

Die erfindungsgemässen Granulate sind abriebfest, staubarm, rieselfähig und gut dosierbar. Sie können in der gewünschten Konzentration des erfindungsgemässen Katalysators direkt einer Formulierung, wie einer Waschmittelformulierung, zugesetzt werden.

Soll der farbige Aspekt der Granulate im Waschmittel unterdrückt werden, dann lässt sich dies z. B. durch Einbettung des Granulats in einen Tropfen aus einer weisslichen, schmelzbaren Substanz ("wasserlösliches Wachs"), bzw. durch Zusatz eines weissen Pigmentes (z.B. TiO_2) in die Formulierung des Granulats erreichen oder bevorzugt durch Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, so wie es in der EP-A-0 323 407 beschrieben ist, wobei der Schmelze ein weisser Feststoff zugesetzt wird, um den Maskierungseffekt der Hülle zu verstärken.

b) Der erfindungsgemässe Katalysator wird vor der Schmelzgranulierung in einem separaten Schritt getrocknet und, falls erforderlich, in einer Mühle trocken gemahlen, so dass alle Feststoffpartikel $< 50\mu\text{m}$ gross sind. Die Trocknung erfolgt in einer für diesen Zweck üblichen Anlage, z. B. in einem Schaufeltrockner, Vakuumschrank oder Gefriertrockner.

Der feinkörnige Katalysator wird in der Schmelze des Trägermaterials suspendiert und homogenisiert. Die gewünschten Granulate werden aus der Suspension in einem Formgebungsschritt unter gleichzeitiger Erstarrung der Schmelze hergestellt. Die Wahl des geeigneten Schmelzgranulierungsverfahrens ist bedingt durch die gewünschte Grösse der Granulate. Prinzipiell eignen sich alle Verfahren, mit denen sich Granulate in einer Partikelgrösse zwischen 0,1 und 4 mm herstellen lassen. Dies sind Zertropfungsverfahren (mit Erstarrung auf einem Kühlband oder während einer freien Fall in kalter Luft), Schmelzprillierung (Kühlmedium Gas/Flüssigkeit), Schupplierung mit anschliessendem Zerkleinerungsschritt, wobei die Granulierungsanlage kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben wird.

Falls der farbige Aspekt der Granulate, die aus einer Schmelze hergestellt wurden, im Waschmittel unterdrückt werden soll, können neben dem Katalysator in der Schmelze auch weisse, bzw. farbige Pigmente suspendiert werden, die nach der Erstarrung dem Granulat den gewünschten Farbaspekt verleihen (z.B. Titandioxyd).

Eventuell können die Granulate mit einem Umhüllungsmaterial umhüllt oder verkapselt werden. Als Methoden für diese Umhüllung kommen die üblichen Methoden sowie Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, wie z.B. in der EP-A-0 323 407 beschrieben, Koazervation, Komplexkoazervation und Oberflächenpolymerisation in Betracht.

Als Umhüllungsmaterialien (c) kommen z.B. wasserlösliche, -dispergierbare oder in Wasser emulgierbare Polymere und Wachse in Betracht.

Als weitere Zusatzstoffe (d) kommen z.B. Netzmittel, Entstäuber, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger, optische Aufheller und Sequestriermittel in Betracht.

Überraschenderweise haben die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') ausserdem eine deutlich verbesserte bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Anschmutzungen, die sich z.B. auf Küchenoberflächen, Kacheln oder Fliesen befinden.

Die Verwendung von mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1) und/oder (1') als Katalysatoren in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Küchenoberflächen, Kacheln oder Fliesen, ist daher von besonderem Interesse.

Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') bzw. die entsprechenden Liganden besitzen ausserdem hervorragende antibakterielle Wirkung. Deren Verwendung zur Abtötung von Bakterien oder zum Schutz vor Befall mit diesen ist daher ebenfalls von Interesse.

Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') eignen sich ausserdem hervorragend zur selektiven Oxidation im Rahmen der organischen Synthese. Hierbei handelt es sich im besonderen um die Oxidation von organischen Molekülen, wie z.B.

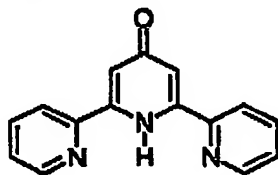
Olefinen zu Epoxiden. Solche selektiven Transformationen werden insbesondere in der Prozesschemie benötigt. Die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') in selektiven Oxidationsreaktionen im Rahmen der organischen Synthese stellt daher einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben. Temperaturen sind, falls nicht anders vermerkt, in Grad Celsius angegeben.

BEISPIELE

SYNTHESE VON 4'-SUBSTITUIERTEN TERPYRIDINEN UND 4-PYRIDONEN

Beispiel 1: 1'-H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4'-on (im folgenden mit L1 bezeichnet)



(101)

a) Stufe 1:

In einer Stickstoffatmosphäre addiert man unter Rückfluss zu einer Suspension von 6 g (ca. 60 % Dispersion in Paraffinöl, ca. 150 mmol) Natriumhydrid in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 20,2 ml (22,7 g, 150 mmol) Pyridin-2-carbonsäureethylester und 3,6 ml (50 mmol) trockenem Aceton in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran. Man kocht weitere 2 Stunden am Rückfluss und engt anschliessend am Rotationsverdampfer ein. Nach Zugabe von 200 ml Eiswasser stellt man mit 50-prozentiger Essigsäure neutral und filtriert das gebildete, gelbe 1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion ab.

IR (cm⁻¹): 2953 (s); 2923 (vs); 2854 (m); 1605 (m); 1560 (s); 1447 (w); 1433 (w); 1374 (m); 1280 (w); 786 (w).

b) Stufe 2:

Ein Gemisch von 10 g (37 mmol) 1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion und 20 g (260 mmol) Ammoniumacetat wird während 8 Stunden in 250 ml Ethanol unter Rückfluss gekocht. Die so

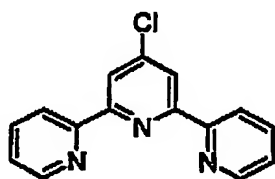
erhaltene Mischung wird auf ca. die Hälfte des Volumens aufkonzentriert. Man erhält nach Filtration 1'-H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4'-on als weissen Feststoff.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 7.40-7.50 (qm, 2H); 7.87 (s, 2H); 7.92-8.0 (tm, 2H); 8.57 (d, 2H, 7.7 Hz); 8.68 (d, 2H, J=4.5 Hz), 10.9 (s, 1H).

MS (EI pos., 70 eV), m/z = 249 (100, [M⁺]); 221 (40).

(zur Herstellung siehe auch K. T. Potts, D. Konwar, J. Org. Chem. 2000, 56, 4815-4816 bzw. E. C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 1405-1409),

Beispiel 2: 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L2 bezeichnet)



(102)

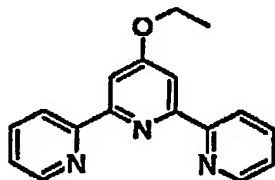
Ein Gemisch aus 3,99 g (16 mmol) 1'-H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4'-on (L1) und 8,0 g (38 mmol) Phosphorpentachlorid wird in 200 ml Phosphoroxychlorid für 16 Stunden zum Rückfluss gekocht. Man lässt abkühlen und engt zur Trockne ein. Der Rückstand wird sodann vorsichtig mit 200 ml Eiswasser versetzt, und die Lösung anschliessend mit wässriger Kaliumhydroxid-Lösung auf pH 9 gestellt. Man extrahiert dreimal gegen Chloroform, trocknet die organischen Auszüge über Natriumsulfat, filtriert und engt ein. 4'-Chlor-

[2,2';6',2'']terpyridin wird nach Umkristallisation aus Ethanol als weisse Nadeln erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): 7.20-7.29 (m, 2H); 7.70-7.79 (tm, 2H); 8.37 (s, 2H); 8.47 (d, 2H; 7.6 Hz); 8.56-8.63 (dm, 2H).

(zur Herstellung siehe auch E. C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 1405-1409).

Beispiel 3: 4'-Ethoxy-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L3 bezeichnet)



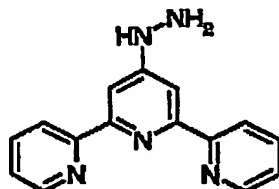
(103)

900 mg (3,4 mmol) 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin wird in einer Stickstoffatmosphäre zu 15 ml einer 0,7 molaren ethanolischen Natriumethanolat-Lösung gegeben. Die Mischung wird für 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen, gibt 20 ml Wasser zu, und filtriert 4'-Ethoxy-[2,2';6',2'']terpyridin als weissen Feststoff ab.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 1.40 (t, 3 H, 6.8 Hz); 4.28 (q, 2 H, 6.8 Hz); 7.42-7.53 (m, 2H); 7.93 (s, 2H); 7.95-8.02 (m, 2H); 8.58 (d, 2H, J=8.1 Hz); 8.69 (d, 2H, J=4 Hz).

(zur Herstellung siehe auch E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, New. J. Chem. 1992, 16, 855-887).

Beispiel 4: [2,2';6',2'']Terpyridin-4'-yl-hydrazin (im folgenden mit L4 bezeichnet)



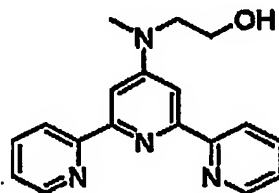
(104)

Zu 600 mg (2,2 mmol) 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin in 12 ml 2-Butanol werden 4 ml (126 mmol) Hydrazin gegeben. Man erhitzt während 17 Stunden zum Rückfluss, kühlt und filtriert [2,2';6',2'']Terpyridin-4'-yl-hydrazin als weissen Feststoff ab.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 4.38 (s br, 2H); 7.38-7.45 (m, 2H); 7.84 (s, 2H); 7.88-7.97 (m, 3H); 8.52-8.57 (m, 2H); 8.64-8.76 (m, 2H).

(zur Herstellung siehe auch G. Lowe et al., J. Med. Chem., 1999, 42, 999-1006).

Beispiel 5: 2-(Methyl-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-amino)-ethanol (im folgenden mit L5 bezeichnet)



(105)

Zu einer Lösung von 1,35 g (6,8 mmol) Eisen(II)chlorid tetrahydrat in 100 ml Isopropanol wird nacheinander eine 20 ml Dichlormethan-Lösung von 1,61 g (6 mmol) 4'-Chlor-2,2';6',2''-terpyridin und 20 ml N-Methylaminoethanol gegeben. Man kocht anschliessend für 20 Stunden zum Rückfluss. Man engt ein und versetzt mit einer Lösung von 1,66 g

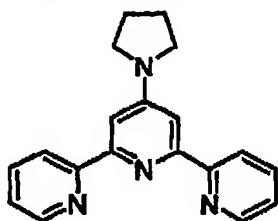
Ammoniumhexafluorophosphat in 10 ml Methanol. Der entstandene, violette Niederschlag wird viermal mit je 50 ml Diethylether und einmal mit 50 ml Wasser gewaschen.

Anschliessend rührt man den Rückstand für 14 Stunden in einer Lösung von 4 g Natriumhydroxid in 300 ml Wasser/Acetonitril (1:1 v/v) in einer Sauerstoffatmosphäre. Man filtriert über Kieselgur und wäscht den Rückstand mit 50 ml Wasser, 50 ml Acetonitril und 100 ml Dichlormethan. Die Filtrate werden aufkonzentriert. Man extrahiert viermal mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Auszüge über Natriumsulfat, filtriert und engt ein. Der Rückstand wird aus Aceton/Petrolether bzw. Acetonitril umkristallisiert; man erhält 2-(Methyl-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-amino)-ethanol als weissen Feststoff.

MS (ESI pos., KF), m/z = 345 (100, $[M+K]^+$); 307 (35, $[M+H]^+$).

(zur Herstellung siehe auch G. Lowe et al., J. Med. Chem., 1999, 42, 999-1006).

Beispiel 6: 4'-Pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L6 bezeichnet)



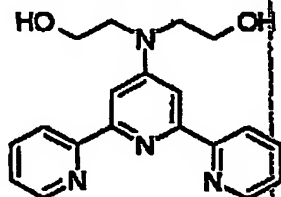
(106)

Zu einer Mischung von 1,1 g (4,1 mmol) 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin in 15 ml 2-Methyl-2-butanol gibt man nacheinander 28 mg (< 5 mol-%) Zink(II)-chlorid und 4,4 g (61,5 mmol) Pyrrolidin. Man erhitzt für 20 Stunden zum Rückfluss, kühlt ab und filtriert. Reines 4'-Pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin wird nach Umkristallisation aus Toluol als weisser Feststoff gewonnen.

MS (EI, 70 eV): m/z = 303 (15); 302 (90, $[M]^+$); 273 (100); 233 (25).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 1.9-2.0 (m, 4H); 3.39-3.49 (m, 4H); 7.18 (dd, 2H, $J=6.7, 5.2$ Hz); 7.51 (s, 2H); 7.66-7.76 (tm, 2H); 8.51 (d, 2H, $J=7.7$ Hz); 8.54-8.60 (m, 2H).

Beispiel 7: 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-(2,2';6',2'')terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol
(im folgenden mit L7 bezeichnet)

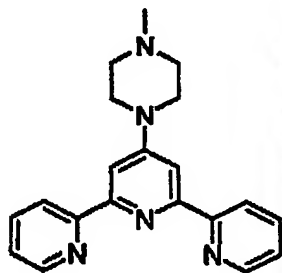


(107)

Zu einer Mischung von 2,14 g (8 mmol) 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin in 200 ml Methanol gibt man nacheinander 3,41 g (17,2 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat und 98 g (0,93 mol) Diethanolamin. Man erhitzt für 14 Stunden zum Rückfluss, kühlt ab und engt ein. Der so erhaltene Rückstand wird in 250 ml Natriumhydroxid-Lösung in Acetonitril/Wasser 1:1 (v/v, pH >12) für 20 Stunden an der Luft gerührt. Man entfernt Acetonitril am Rotationsverdampfer, und extrahiert den wässrigen Anteil dreimal mit Chloroform. Der organische Auszug wird über Natriumsulfat filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Diethylether versetzt, aufgerührt, filtriert, und man erhält 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-(2,2';6',2'')terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol als weissen Feststoff.

¹H-NMR (360 MHz, CD₃OD): 3.78 (t, J=5.4 Hz, 4 H); 3.85 (t, J=5.4 Hz, 4H); 7.38-7.47 (tm, 2H); 7.69 (s, 2H); 7.94 (dt, J=8.1, 1.8 Hz, 2H); 8.53 (d, J=8.1 Hz, 2H); 8.58-8.65 (dm, 2H).

Beispiel 8: 4'-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L8 bezeichnet)



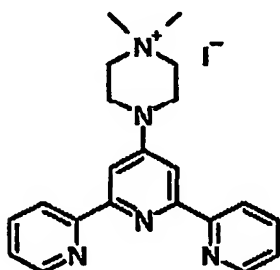
(108)

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt in analoger Weise wie oben für die Herstellung des Liganden L7 in Beispiel 7 angegeben, wobei jedoch als Aminkomponente 1-Methylpiperazin verwendet wird. 4'-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃): 157.1 (2 Signale, quart.); 156.3 (quart.); 149.1 (tert.); 137.0 (tert.); 129.8 (tert); 121.6 (tert); 105.7 (tert.); 55.0 (sek.); 48.6 (sek.); 46.4 (prim.).

MS (EI pos., 70 eV), m/z = 331 (100, $[M^+]$), 261 (95); 233 (40); 70 (40); 50 (43).

Beispiel 8b: 1,1-Dimethyl-4-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-piperazin-1-iumiodid (im folgenden mit L8b bezeichnet)

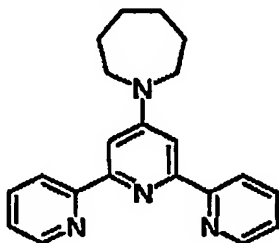


(108a)

211 mg (0,64 mmol) Ligand L8 werden in 11 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einem Überschuss Methyljodid (2,1 ml) versetzt. Man rührt noch 3 Stunden bei Raumtemperatur, angt ein und versetzt den Rückstand mit 10 ml Dichlormethan. Man filtriert den Niederschlag und trocknet im Vakuum, 1,1-Dimethyl-4-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-piperazin-1-iumiodid, beiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_3OD): 3.34 (s, 6H); 3.62-3.80 (m, 4H); 3.85-4.03 (m, 4H); 7.39-7.52 (m, 2H); 7.86-8.03 (m, 4H); 8.57 (d, $J=7.7$ Hz, 2H); 8.63 (d, $J=4.5$ Hz, 2H).

Beispiel 9: 4'-Azepan-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L9 bezeichnet)



(109)

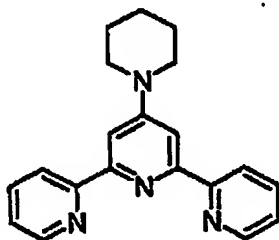
Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt in analoger Weise wie oben für die Herstellung des Liganden L7 in Beispiel 7 angegeben, wobei jedoch als Aminkomponente

Hexamethylenimin verwendet wird. 4'-Azepan-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 157.7 (quart.); 156.1 (quart.); 155.6 (quart); 149.2 (tert.); 137.0 (tert.); 123.7 (tert.); 121.8 (tert); 103.7 (tert); 49.4 (sek); 27.9 (sek); 27.4 (sek).

MS (EI pos., 70 eV), m/z = 330 (100, $[M^+]$); 287 (45); 273 (25); 233 (20).

Beispiel 10: 4'-Piperidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L10 bezeichnet)



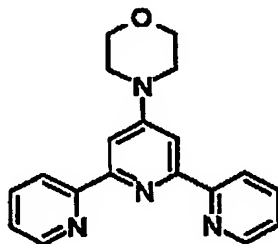
(110)

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt in analoger Weise wie oben für die Herstellung des Liganden L7 in Beispiel 7 angegeben, wobei jedoch als Aminkomponente Piperidin verwendet wird. 4'-Piperidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

^{13}C -NMR (CDCl_3): 157.4 (quart.); 157.3 (quart.); 156.2 (quart.); 149.2 (tert.); 137.1 (tert.); 123.8 (tert.); 121.8 (tert.); 105.7 (tert.); 48.1 (sek.); 25.9 (sek.); 24.9 (sek.).

MS (EI pos., 70 eV), m/z = 316 (100, $[\text{M}^+]$); 287 (35); 261 (25); 233 (70).

Beispiel 11: 4'-Morpholin-4-yl-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L11 bezeichnet)



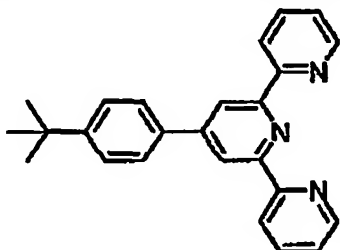
(111)

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt in analoger Weise wie oben für die Herstellung des Liganden L7 in Beispiel 7 angegeben, wobei jedoch als Aminkomponente Morpholin verwendet wird. 4'-Morpholin-4-yl-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

^{13}C -NMR (CDCl_3): 157.6 (quart.); 157.0 (quart.); 156.5 (quart.); 149.2 (tert.); 137.2 (tert.); 124.0 (tert.); 121.8 (tert.); 105.7 (tert.); 67.0 (sek.); 47.0 (sek.).

MS (EI pos., 70 eV), m/z = 318 (100, $[\text{M}^+]$); 287 (35); 261 (45); 233 (85).

Beispiel 12: 4'-(4-tert-Butyl-phenyl)-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L12 bezeichnet)



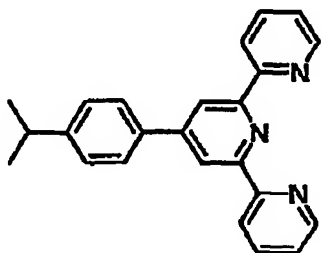
(112)

4,06 g (25 mmol) 4-tert-Butylbenzaldehyd werden in 150 ml Ethanol gelöst. Man versetzt mit Natronlauge (5,13 g in 40 ml Wasser) und tropft dann über 10 Minuten 10,54 g (87 mmol) 2-Acetylpyridin zu. Das Gemisch wird anschliessend während 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der so erhaltene blassrosa Niederschlag wird abgesaugt und mit je 10 ml Methanol bzw. Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge wird durch Versetzen mit Wasser eine zweite Fraktion gewonnen. 2,54 g des so erhaltenen Rückstands werden sodann in 160 ml Eisessig aufgenommen, mit 32 g (Überschuss) Ammoniumacetat versetzt, und während 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Man kühlt ab, neutralisiert mit Sodalösung, und extrahiert zweimal mit Dichlormethan. Man trocknet über Natriumsulfat, filtriert und engt den organischen Auszug ein. Nach Umkristallisation aus Methanol wird 4'-(4-tert-Butyl-phenyl)-[2,2';6',2'']terpyridin als weisser Feststoff erhalten.

^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 156.8 (quart.); 150.3 (quart.); 152.7 (quart.); 150.5 (quart.); 149.5 (tert.); 137.2 (tert.); 135.9 (quart.); 127.4 (tert.); 126.3 (tert.); 124.1 (tert.); 121.8 (tert.); 119.2 (tert.); 35.0 (quart.); 31.6 (prim.).

(zur Herstellung siehe auch E.C. Constable, P. Harveson, D.R. Smith, L. Whall, Polyhedron 1997, 16, 3615-3623).

Beispiel 13: 4'-(4-Isopropyl-phenyl)-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L13 bezeichnet)

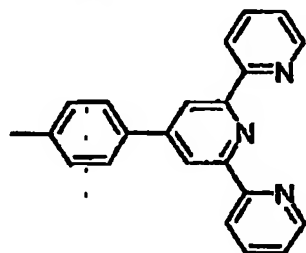


(113)

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt in analoger Weise wie oben für Ligand L12 in Beispiel 12 beschrieben, wobei jedoch 4-Isopropylbenzaldehyd als Carbonylkomponente verwendet wird. 4'-(4-Isopropyl-phenyl)-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 155.4 (quart.); 155.0 (quart.); 149.3 (quart.); 149.1 (quart.); 148.2 (tert.); 135.9 (tert.); 135.0 (quart.); 126.4 (tert.); 125.8 (tert.); 122.8 (tert.); 120.5 (tert.); 117.6 (tert.); 30.0 (tert.); 23.0 (prim.).

Beispiel 14: 4'-p-Tolyl-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L14 bezeichnet)

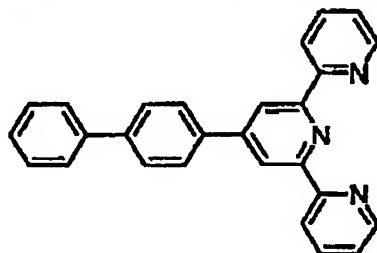


(114)

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt in analoger Weise wie oben für Ligand L12 in Beispiel 12 beschrieben, wobei jedoch 4-Methylbenzaldehyd als Carbonylkomponente verwendet wird. 4'-p-Tolyl-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 155.8 (quart.); 155.3 (quart.); 149.6 (quart.); 148.5 (tert.); 138.5 (quart.); 136.0 (tert.); 134.9 (quart.); 128.7 (tert.); 126.6 (tert.); 123.2 (tert.); 120.8 (tert.); 118.0 (tert.); 20.7 (prim.).

Beispiel 15: 4'-Biphenyl-4-yl-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L15 bezeichnet)



(115)

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt in analoger Weise wie oben für Ligand L12 in Beispiel 12 beschrieben, wobei jedoch 4-Phenylbenzaldehyd als Carbonylkomponente verwendet wird. 4'-Biphenyl-4-yl-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃): 156.6 (quart.); 156.3 (quart.); 150.0 (quart.); 149.5 (tert.); 142.2 (quart.); 140.8 (quart.); 137.6 (quart.); 136.9 (tert.); 129.3 (tert.); 128.1 (tert.); 128.0 (tert.); 127.9 (tert.); 126.3 (tert.); 124.2 (tert.); 121.8 (tert.); 119.1 (tert.).

SYNTHESE VON BAUSTEINEN FÜR POLYSUBSTITUIERTE LIGANDEN VOM PYRIDON-TYP

Beispiel 16: 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäuremethylester

a) Schritt 1:

36,9 g (0,3 mol) Pyridin-2-carbonsäure werden in 105 ml Thionylchlorid gelöst. Nach Zugabe von 3,1 g (30 mmol) Natriumbromid erwärmt man vorsichtig auf Rückflusstemperatur. Man kocht weitere 24 Stunden, wobei die entstehenden Gase über eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche abgeleitet werden. Nach beendeter Reaktion lässt man abkühlen und engt am Rotationsverdampfer ein.

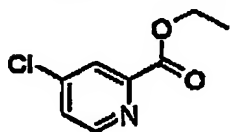
b) Schritt 2:

Der in Schritt 1 erhaltene braune Rückstand wird unter Rühren vorsichtig bei 0°C mit 300 ml Methanol versetzt. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt noch 30 Minuten aus. Man engt ein, gibt 750 ml 5-prozentige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu, und extrahiert dreimal gegen Essigsäureethylester. Man trocknet die organischen Auszüge über Natriumsulfat, filtriert und engt ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird im Sâbelkolben destilliert (ca. 100-120°C, 0,1 mbar). Man erhält 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäuremethylester als weissen Feststoff.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 4.01 (s, 3H); 7.44 (dd, 1H, J=5.4, 1.8 Hz); 8.12 (d, 1H, J=1.8 Hz); 8.4 (d, 1H, J=5.4 Hz).

(zur Herstellung siehe auch R. J. Sundberg, S. Jiang, Org. Prep. Proced. Int. 1997, 29, 117-122).

Beispiel 17: 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylester



(116)

a) Schritt 1:

Zu 295 ml (4.06 mol) Thionylchlorid werden unter Rühren bei 40°C 10.0 ml (0.130 mol) N,N-Dimethylformamid getropft. Anschliessend wird über eine halbe Stunde 100 g (0.812 mol)

Picolinsäure zugegeben. Man erwärmt vorsichtig auf 70°C und rührt bei dieser Temperatur während 24 Stunden, wobei die entstehenden Gase über eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche abgeleitet werden. Man engt ein, koevaporiert noch dreimal mit je 100 ml Toluol, verdünnt mit diesem Lösemittel auf 440 ml, und trägt die Lösung in ein Gemisch aus 120 ml abs. Ethanol und 120 ml Toluol ein. Die Mischung wird auf ca. die Hälfte des Volumens aufkonzentriert, auf 4°C gekühlt, abgenutscht und mit Toluol gewaschen. Man erhält 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylesterhydrochlorid als beiges, hygroskopisches Pulver.

b) Schritt 2:

Das in Schritt 1 erhaltene Hydrochlorid wird in 300 ml Essigsäureethylester und 200 ml deionisiertem Wasser aufgenommen und mit 4N Natriumhydroxid-Lösung neutral gestellt. Nach Phasentrennung wird zweimal mit je 200 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Man erhält 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylester als braunes Öl, welches bei Bedarf destillativ gereinigt werden kann.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 8.56 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.03 (d, 1H, J=1.8 Hz); 7.39 (dd, 1H, J=5.4, 1.8 Hz); 4.39 (q, 2H, J=7.0 Hz); 1.35 (t, 3 H, J=7.0 Hz).

Beispiel 18: 4-Ethoxy-pyridin-2-carbonsäureethylester

Diese Verbindung wird in analoger Weise wie in Beispiel 16 beschrieben erhalten, mit dem Unterschied, dass in Schritt 2 Ethanol statt Methanol verwendet und das Gemisch nach Zugabe von Alkohol für 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt wird. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt über Destillation (100-105°C, 0,08 mbar). Man erhält 4-Ethoxy-pyridin-2-carbonsäureethylester als farbloses Öl.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 1.44 (m, 6H); 4.15 (q, 2H, J=7.0 Hz); 4.47 (q, 2H, J=7.0 Hz); 6.94 (dd, 1H, J=5.1, 2.7 Hz); 7.65 (d, 2H, J=2.7 Hz); 8.54 (d, 1H, J=5.7 Hz).

Beispiel 19: 4-Pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-carbonsäureethylester

a) Schritt 1:

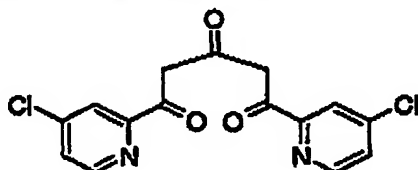
Diese Stufe wird in analoger Weise durchgeführt wie in Schritt 1 in Beispiel 16 angegeben.

b) Schritt 2:

Diese Stufe erfolgt wie in T. Sammakia, T. B. Hurley, J. Org. Chem. 2000, 65, 974-978 beschrieben: Zum erhaltenenen, rohen Säurechlorid in Dichlormethan wird bei 0°C eine Dichlormethan-Lösung eines dreifachen Überschusses Pyrrolidin und katalytischen Mengen

N,N-Dimethylaminopyridin zugetropft. Man rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur nach, erhitzt dann für 5 Stunden zum Rückfluss, und engt am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird anschliessend fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die etherischen Auszüge werden eingeeengt. Anschliessend nimmt man den Rückstand in 6 molarer Salzsäure auf und kocht für 6 Stunden zum Rückfluss. Beim Aufkonzentrieren am Rotationsverdampfer fällt reine 4-Pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-carbonsäure an. Zur Synthese von 4-Pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-carbonsäureethylester wird die Carbonsäure in Thionylchlorid aufgenommen und für 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Man engt am Rotationsverdampfer ein und verfährt dann wie in Beispiel 16, Schritt 2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass Ethanol als Alkohol verwendet wird.

Beispiel 20: 1,5-Bis-(4-chlor-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion

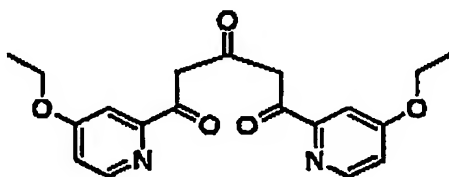


(117)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 1, Stufe 1, für Pyridin-2-carbonsäureethylester beschrieben, wobei stattdessen 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäuremethylester aus Beispiel 16 eingesetzt wird. Das beige, feste Rohprodukt wird ohne besondere Reinigungsschritte für weitere Synthesen verwendet.

IR (cm⁻¹): 1619 (m); 1564 (s); 1546 (s); 1440 (m); 1374 (s); 1156 (m); 822 (w).

Beispiel 21: 1,5-Bis-(4-ethoxy-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion

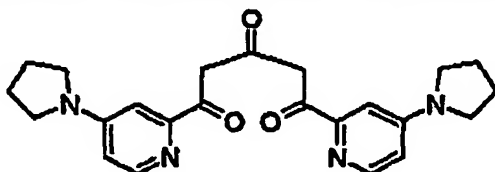


(118)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 1, Stufe 1, für Pyridin-2-carbonsäureethylester beschrieben, wobei stattdessen 4-Ethoxy-pyridin-2-carbonsäureethylester aus Beispiel 18 eingesetzt wird. Das gelbliche Rohprodukt wird ohne besondere Reinigungsschritte für weitere Synthesen verwendet.

IR (cm⁻¹): 1557 (vs); 1469 (w); 1436 (w); 1300 (m); 1207 (m); 1186 (m); 1035 (m); 818 (m).

Beispiel 22: 1,5-Bis-(4-pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion



(119)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 1, Stufe 1, für Pyridin-2-carbonsäureethylester beschrieben, wobei stattdessen 4-Pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-carbonsäureethylester aus Beispiel 19 eingesetzt wird. Das gelborange Rohprodukt wird ohne besondere Reinigungsschritte für weitere Synthesen verwendet.

IR (cm⁻¹): 1548 (s); 1504 (s); 1453 (s); 1381 (s); 1349 (m); 1276 (w); 1243 (M); 1207 (w); 796 (w).

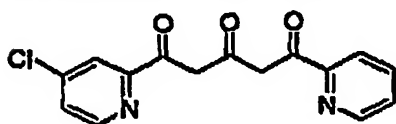
Beispiel 23: 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion

Zu einer Lösung von 20.42 g (300 mmol) Natriumethanolat in 300 ml abs. Tetrahydrofuran addiert man unter Argon eine Lösung von 8.71 g (150 mmol) trockenem Aceton in 100 ml abs. Tetrahydrofuran. Anschliessend wird eine Lösung von 22.68 g (150 mmol) Pyridin-2-carbonsäureethylester in 100 ml abs. Tetrahydrofuran innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Das Gemisch wird 15 Stunden bei Raumtemperatur und vier Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Man engt am Rotationsverdampfer ein, versetzt mit 150 ml Wasser, und stellt mit Eisessig neutral. Man extrahiert zweimal mit Diethylether, vereinigt und trocknet (Natriumsulfat) die organischen Extrakte, und erhält nach Einengen am Rotationsverdampfer 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion als oranges Öl.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) für Enolautomer: 15.8-15.5 (br s, OH); 8.60-8.55 (dm, 1H); 8.20-7.95 (dm, 1H); 7.79-7.71 (tm, 1H); 7.35-7.29 (m, 1H); 6.74 (s, 1H); 2.15 (s, 3H).

Ketotautomer: CH₂-Gruppe bei 4.20 ppm (Verhältnis Enol/Ketoform=87:13).

Beispiel 24: 1-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-5-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion



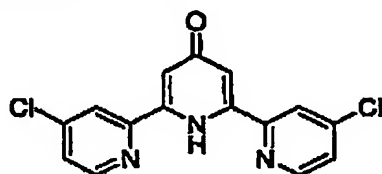
(120)

Zu 10.43 g (261 mmol, ca. 60 % Dispersion) Natriumhydrid in 200 ml abs. Tetrahydrofuran wird bei Siedetemperatur ein Gemisch aus 21.3 g (131 mmol) 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion

und 36.3 g (196 mmol) 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylester in 100 ml abs. Tetrahydrofuran innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Man rührt noch 2 Stunden bei 70°C nach, engt am Rotationsverdampfer ein, und gibt anschliessend bei 4°C vorsichtig 200 ml Wasser zu. Man stellt mit 5N Salzsäure neutral, und filtriert 1-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-5-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion als gelb-grünen Feststoff ab. Das getrocknete, schwerlösliche Produkt wird ohne besondere Reinigungsschritte weiterverarbeitet.

SYNTHESE VON POLYSUBSTITUIERTEN TERPYRIDINEN UND PYRIDONEN

Beispiel 25: 4,4''-Dichlor-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (Im folgenden mit L16 bezeichnet)

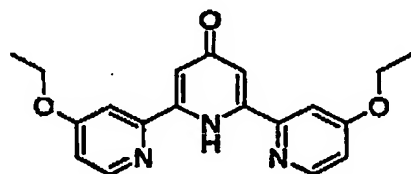


(121)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 1, Stufe 2, für 1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion beschrieben, wobei stattdessen das chloresubstituierte Triketon aus Beispiel 20 eingesetzt wird. Reines 4,4''-Dichlor-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on kann durch Umkristallisation aus Toluol als weisses, kristallines Pulver gewonnen werden.

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃): 165.6 (quart.); 156.5 (quart.); 154.9 (quart.); 150.2 (tert.); 143.6 (quart.); 123.7 (tert.); 120.2 (tert.); 108.5 (tert.).

Beispiel 26: 4,4''-Diethoxy-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (Im folgenden mit L17 bezeichnet)



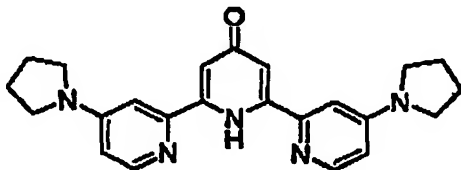
(123)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 1, Stufe 2, für 1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion beschrieben, wobei stattdessen das ethoxysubstituierte Triketon aus Beispiel 21 eingesetzt wird. Reines 4,4''-Diethoxy-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on kann durch Chromatographie an Kieselgel (Chloroform/Methanol 9:1, 0,1 % NH₄OH) als weisses, kristallines Pulver gewonnen werden.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 1.37 (t, 6H, 7.2 Hz); 4.05 (q, 4H, 7.2 Hz); 6.77 (dd, 2H, J=5.9, 2.3 Hz), 6.99 (br s, 2H, 7.30 (br s, 2H); 8.42 (d, 2H, J=5.9 Hz).

MS (EI pos., 70 eV), m/z = 337 (75, [M⁺]); 322 (90); 309 (100); 281 (75); 28 (85).

Beispiel 27: 4,4"-Di-pyrrolidin-1-yl-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on
(im folgenden mit L18 bezeichnet)



(123)

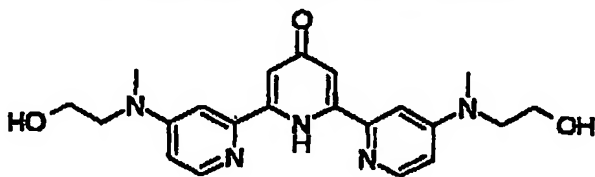
Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 1, Stufe 2, für 1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion beschrieben, wobei stattdessen das pyrrolidinsubstituierte Triketon aus Beispiel 22 eingesetzt wird. Reines 4,4"-Di-pyrrolidin-1-yl-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on kann durch Umkristallisation aus Methanol als fast farbloser Feststoff gewonnen werden.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 1.81-2.05 (m, 8H); 3.17-3.33 (m, 8H); 6.32 (dd, 2H, J=5.7, 2.3 Hz); 6.84 (d, 2H, J=2.3 Hz); 6.90 (s, 2H); 8.19 (d, 2H, J=5.7 Hz).

MS (EI pos., 70 eV), m/z = 387 ([M⁺]), 359 (100); 358 (85); 330 (20); 28 (60).

Diese Verbindung kann auch durch Erhitzen von Pyrrolidin und 4,4"-Dichlor-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on, wahlweise in Anwesenheit von Metallsalzen, erhalten werden (siehe z.B. Beispiel 6).

Beispiel 28: 4,4"-Bis-[(2-hydroxy-ethyl)-methyl-amino]-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on
(im folgenden mit L19 bezeichnet)

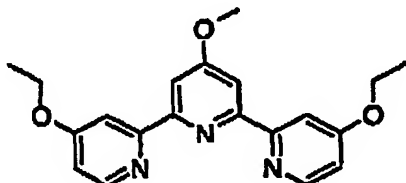


(124)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 6 für 4'-Pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin beschrieben, wobei man stattdessen 2-(N-Methylamino)ethanol als Amin und 4,4"-Dichlor-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on aus Beispiel 25 als Vorläufer einsetzt.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 3.12 (s, 6H); 3.20-4.00 (m, 8H); 6.73-6.82 (m, 2H); 7.70-7.95 (m, 4H); 8.23 (d, 2H, 5.9 Hz).

Beispiel 29: 4,4''-Diethoxy-4'-methoxy-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L20 bezeichnet)



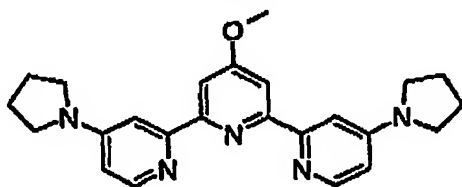
(125)

In einer Argonatmosphäre werden zu einer Suspension von 78 mg (ca. 60 % Dispersion in Paraffinöl, 1,95 mmol) Natriumhydrid in 15 ml absolutem N,N-Dimethylformamid bei 0°C 506 mg (1,5 mmol) 4,4''-Diethoxy-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (L17, Beispiel 26) gegeben. Man rührt anschliessend jeweils je 15 Minuten bei 0°C und bei Raumtemperatur. Nach erneutem Abkühlen werden 0,12 ml (1,95 mmol) Methyljodid zugegeben. Bei Raumtemperatur wird dann noch 45 Minuten verrührt. Man gibt 15 ml Wasser zu, filtriert und erhält 4,4''-Diethoxy-4'-methoxy-[2,2';6',2'']terpyridin als beiges Pulver.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 1.39 (t, 6 H, J=7.2 Hz); 3.90 (s, 3H); 4.12 (q, 4H, J=7.2 Hz); 6.73 (dd, 2H, J=5.6, 2.5 Hz); 7.88 (s, 2H); 8.01 (d, 2H, J=2.5 Hz); 8.39 (d, 2H, 5.6 Hz).

MS (EI pos, 70 eV), m/z = 351 (90, [M⁺]); 350 (70); 336 (100); 323 (70); 295 (45).

Beispiel 30: 4'-Methoxy-4,4''-di-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin
(im folgenden mit L21 bezeichnet)



(126)

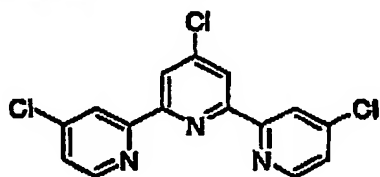
26 mg Natriumhydrid-Dispersion (60-prozentig, 0,65 mmol) werden unter Argon in 5 ml abs. N,N-Dimethylformamid suspendiert und auf 0°C gekühlt. Man addiert anschliessend 193 mg (0,5 mmol) 4,4''-Di-pyrrolidin-1-yl-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (L18 aus Beispiel 27). Die gelbe Suspension wird für 30 Minuten bei 0°C gerührt, und anschliessend für 15 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Man kühlt erneut ab, und gibt eine Lösung von 40 µl (0,65 mmol)

Methyliodid zu. Man rührt noch 45 Minuten nach, filtriert den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert aus Methanol um. Man erhält 4'-Methoxy-4,4"-di-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin als weissen Feststoff.

^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 168.1 (quart.); 157.9 (quart.); 156.6 (quart.); 152.9 (quart.); 149.5 (tert.); 107.4 (tert.); 107.1 (tert.); 105.0 (tert.); 55.9 (prim.); 47.3 (sek.); 25.8 (sek.).

MS (EI, 70 eV), m/z: 401 (50, $[\text{M}^+]$); 373 (80); 372 (100); 332 (20); 28 (40).

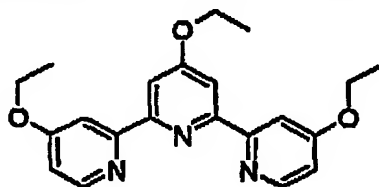
Beispiel 31: 4,4',4"-Trichlor-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L22 bezeichnet)



(127)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 2 für 1'-H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4'-on beschrieben, wobei stattdessen das dichlorsubstituierte Pyridon L16 aus Beispiel 25 verwendet wird. 4,4',4"-Trichlor-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff. ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): 7.24-7.31 (m, 2H), 8.38 (s, 2H); 8.45 (d, 2H, 1.8 Hz); 8.48 (d, 2H, 5.0 Hz).

Beispiel 32: 4,4',4"-Triethoxy-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L23 bezeichnet)

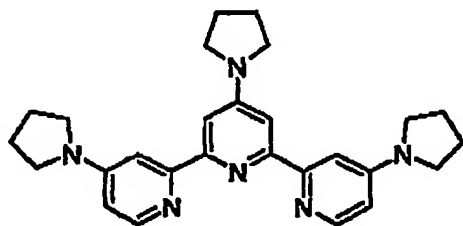


(128)

53 mg (0,15 mmol) 4,4',4"-Trichlor-[2,2';6',2'']terpyridin aus Beispiel 31 wird zu 2,5 ml einer 0,72 molaren ethanolischen Lösung gegeben. Die Mischung wird für 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen, gibt 2,5 ml Wasser zu, und filtriert 4,4',4"-Triethoxy-[2,2';6',2'']terpyridin als blassrosa Pulver ab.

^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 167.4 (quart.); 166.2 (quart.); 158.4 (quart.); 157.1 (quart.); 150.7 (tert.); 110.6 (tert.); 108.1 (2 Signale, tert.); 64.2 (sek.); 64.1 (2 Signale, sek.); 15.0 (3 Signale, prim.).

Beispiel 33: 4,4',4''-Tri-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L24 bezeichnet)

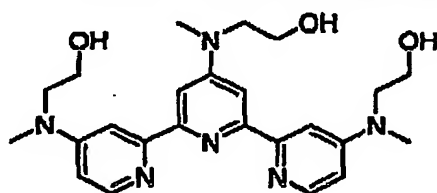


(129)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 7 mit 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin beschrieben, wobei stattdessen das trichlorsubstituierte Terpyridin L22 aus Beispiel 31, und Pyrrolidin als Aminkomponente verwendet wird. 4,4',4''-Tri-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin, beiges Pulver.

MS (EI pos., 70 eV), $m/z = 440$ (50, $[M^+]$); 412 (80); 411 (100); 371 (20); 220 (20), 28 (15).
IR (cm^{-1}): 2850 (w); 1608 (vs); 1537 (s); 1515 (m); 1480 (m); 1458 (m); 1019 (m); 799 (m).

Beispiel 34: 2-({4',4''-Bis-[(2-hydroxy-ethyl)-methyl-amino]-[2,2';6',2'']terpyridin-4-yl}-methyl-amino)-ethanol (im folgenden mit L25 bezeichnet)

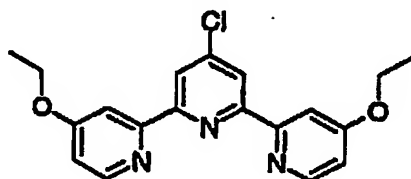


(130)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 7 mit 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin beschrieben, wobei stattdessen das trichlorsubstituierte Terpyridin L22 aus Beispiel 31, und 2-Methylaminoethanol als Aminkomponente verwendet wird. 2-({4',4''-Bis-[(2-hydroxy-ethyl)-methyl-amino]-[2,2';6',2'']terpyridin-4-yl}-methyl-amino)-ethanol, weißer Feststoff.

^{13}C -NMR (90 MHz, DMSO- d_6): 156.4 (quart.); 155.7 (quart.); 155.3 (quart.); 154.4 (quart.); 149.2 (tert.); 106.7 (tert.); 103.4 (tert.); 103.1 (tert.); 58.4 (2 Signale, sek.); 58.2 (sek.); 53.6 (sek.); 53.5 (2 Signale, sek.); 38.6 (prim.); 38.3 (2 Signale, prim.).

Beispiel 35: 4'-Chlor-4,4''-diethoxy-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L26 bezeichnet)

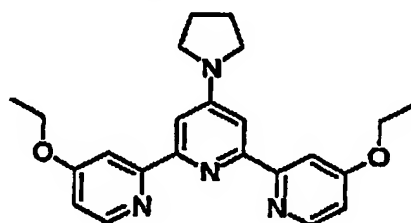


(131)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 2 für 1'-H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4'-on beschrieben, wobei stattdessen das diethoxysubstituierte Pyridon L17 aus Beispiel 26 verwendet wird. 4'-Chlor-4,4''-diethoxy-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 166.3 (quart.); 157.0 (quart.); 156.9 (quart.); 150.8 (tert.); 146.5 (quart.); 121.7 (tert.); 110.8 (tert.); 108.4 (tert.); 64.2 (sek.); 14.9 (prim.).

Beispiel 36: 4,4''-Diethoxy-4'-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin (im folgenden mit L27 bezeichnet)



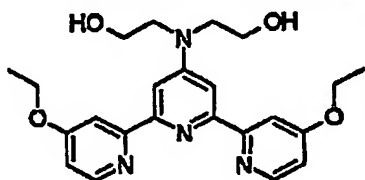
(132)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 7 mit 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin beschrieben, wobei stattdessen das chloresubstituierte Terpyridin L26 aus Beispiel 35 und Pyrrolidin als Aminkomponente verwendet wird. 4,4''-Diethoxy-4'-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2'']terpyridin, weisser Feststoff.

$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 166.2 (quart.); 159.4 (quart.); 157.1 (quart.); 155.6 (quart.); 150.4 (tert.); 110.5 (tert.); 107.9 (tert.); 104.8 (tert.); 63.9 (sek.); 47.8 (sek.); 25.8 (sek.); 15.0 (prim.).

MS (EI pos., 70 eV), m/z = 390 (100, $[\text{M}^+]$); 333 (70); 305 (20); 28 (25).

Beispiel 37: 2-[(4,4"-Diethoxy-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol
(im folgenden mit L28 bezeichnet)

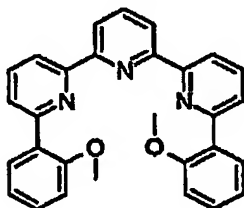


(133)

Diese Verbindung wird in analoger Weise hergestellt wie in Beispiel 7 mit 4'-Chlor-[2,2';6',2'']terpyridin beschrieben, wobei stattdessen das chlórsubstituierte Terpyridin L26 aus Beispiel 35 als Aminkomponente verwendet wird. Umkristallisation aus Methanol ergibt 2-[(4,4"-Diethoxy-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol als weissen Feststoff.

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃): 165.5 (quart.); 158.0 (quart.); 155.0 (quart.); 154.6 (quart.); 150.6 (tert.); 110.4 (tert.); 107.0 (tert.); 103.5 (tert.); 83.6 (sek.); 57.9 (sek.); 52.7 (sek.); 14.5 (prim.).

Beispiel 38: 6,6"-Bis-(2-methoxyphenyl)-2,2':6':2"-terpyridin
(im folgenden mit L29 bezeichnet)

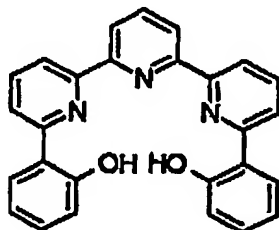


(134)

Zu einer Lösung von 0,9 g (2,3 mmol) 6,6"-Dibrom-2,2':6':2"-Terpyridin in 14 ml Dimethoxyethan wird eine Lösung von 7,6 g (24 mmol) Cäsiumcarbonat in 8 ml Wasser gegeben. Man addiert 8,9 mg (0,02 mmol) μ -Brom(trisopropylphosphin)(η^3 -allyl)palladium(II) (siehe WO-A-99/47474) und 0,89 g (5,88 mmol) 2-Methoxyphenylboronsäure. Anschliessend wird unter Argon für 10 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Man kühlt ab, trennt die Phasen, und extrahiert den organischen Auszug dreimal mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Das Rohprodukt wird chromatographiert (Silikagel, Hexan/Essigester 10:1). 6,6"-Bis-(2-methoxyphenyl)-2,2':6':2"-terpyridin, weisser Feststoff.

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃): 157.7 (quart.); 155.7 (quart.); 155.3 (quart.); 138.2 (tert.); 137.1 (tert.); 131.9 (tert.); 130.5 (tert.); 129.3 (quart.); 125.8 (tert.); 121.6 (tert.); 121.5 (tert.); 119.5 (tert.); 112.0 (tert.); 56.1 (prim.).

Beispiel 39: 6,6''-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (im folgenden mit L30 bezeichnet)

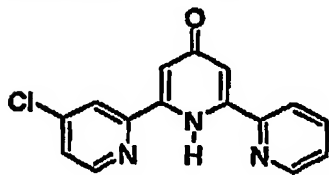


(135)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,448 mmol) 6,6''-Bis-(2-methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (L29, Beispiel 38) in 15 ml Dichlormethan werden bei -75°C 1.12 g (4.49 mmol) Bortribromid, gelöst in 5 ml Dichlormethan, getropft. Nach einer Stunde wird das Kühlbad entfernt, und die Lösung für 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt auf Eiswasser und neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man extrahiert zweimal mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Auszüge über Natriumsulfat, filtriert und engt ein. Das Rohprodukt wird chromatographiert (Silikagel, Dichlormethan/Methanol 20:1). 6,6''-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, weisser Feststoff.

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃): 160.2 (quart.); 157.7 (quart.); 154.5 (quart.); 153.1 (quart.); 139.4 (tert.); 139.2 (tert.); 132.1 (tert.); 130.2 (quart.); 126.9 (tert.); 121.9 (tert.); 121.6 (tert.); 120.0 (tert.); 119.5 (tert.); 119.2 (tert.); 118.9 (tert.).

Beispiel 40: 4-Chlor-1''H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (im folgenden mit L31 bezeichnet)



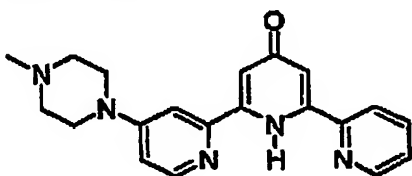
(136)

Zu 1-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-5-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion (Herstellung Beispiel 24) in 100 ml Isopropanol gibt man 110 ml 25-prozentige Ammoniumhydroxid-Lösung und kocht für 4.5 Stunden am Rückfluss. Man stellt bei Raumtemperatur mit 6N Salzsäure auf pH 5 und filtriert. Der Rückstand wird über Silikagel (Laufmittel: Chloroform/Methanol/Ammonium-

hydroxid-Lösung 4:1:0.1) filtriert und eingeengt. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man 4-Chlor-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on als grauen Feststoff, der ohne besondere Reinigungsschritte weiterverarbeitet wird.

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆): 8.72-8.63 (m, 2H); 8.62-8.53 (m, 2H); 7.98 (ddd, 1H, J=7.7,7.7,1.8 Hz); 7.87 (d, 1H, J=2.2 Hz); 7.83 (d, 1H, J=2.2 Hz); 7.59 (dd, 1H, J=5.4,2.2 Hz); 7.43-7.51 (m, 1H); 2.07 (s, 1H).

Beispiel 41: 4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (im folgenden mit L32 bezeichnet)

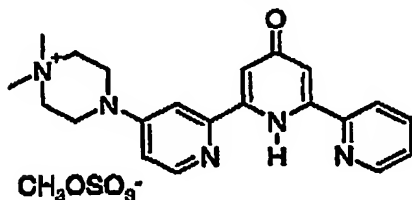


(137)

Ein Gemisch aus 5.22 g (18.4 mmol) 4-Chlor-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (L31 in Beispiel 40), 18.36 g (184 mmol, 20.4 ml) 1-Methyl-piperazin und 125 mg (0.92 mmol, 0.05 Äquivalente) Zink(II)-chlorid in 80 ml 2-Methyl-2-butanol wird für 30 Stunden am Rückfluss gekocht. Man engt am Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Man versetzt mit 100 ml Wasser und stellt mit konz. Salzsäure neutral. Nach viermaliger Extraktion mit Chloroform, Vereinigen und Trocknen (Natriumsulfat) der organischen Extrakte erhält man das Rohprodukt, welches anschliessend aus Acetonitril umkristallisiert wird. Man erhält 4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on als weissen Feststoff.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 8.69 (d, 1H, 4.5 Hz); 8.32 (d, 1H, J=5.9 Hz); 7.92-7.74 (m, 2H); 7.37-7.30 (m, 1H); 7.20 (d, 1H, J=2.3 Hz); 7.01 (s, 1H); 6.98 (s, 1H); 6.71-6.63 (m, 1H); 3.45-3.35 (tm, 4H); 2.58-2.48 (tm, 4H); 2.32 (s, 3H).

Beispiel 42: 1,1-Dimethyl-4-(4'-oxo-1',4'-dihydro-[2,2';6',2'']terpyridin-4-yl)-piperazin-1-ium methosulfat ((im folgenden mit L33 bezeichnet))



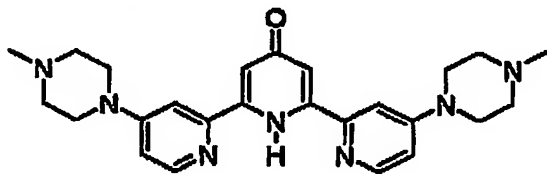
(138)

Zu einer Suspension von 1.22 g (3.5 mmol) 4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (L32 in Beispiel 41) in 60 ml Aceton tropft man 0.33 ml (3.5 mmol, 442 mg) Dimethylsulfat zu. Nach 17 Stunden filtriert und wäscht (Aceton bzw. Dichlormethan) man das Rohprodukt, welches anschliessend aus Methanol umkristallisiert wird. Man erhält 1,1-Dimethyl-4-(4'-oxo-1',4'-dihydro-[2,2';6',2'']terpyridin-4-yl)-piperazin-1-ium methosulfat als weissen Feststoff.

$C_{22}H_{27}N_5O_5S \cdot 0.09 H_2O$, 475.17; berechnet C 55.61 H 5.77 N 14.74 S 6.75 H_2O 0.34; gefunden C 55.56 H 5.85 N 14.63 S 6.75 H_2O 0.33.

1H -NMR (360 MHz, D_2O): 8.31 (d, 1H, $J=4.1$ Hz); 7.76 (dd, 1H, $J=7.7$); 7.64 (d, 1H, $J=7.7$ Hz); 7.58 (d, 1H, $J=5.4$ Hz); 7.22 (dd, 1H, $J=7.2, 5.0$ Hz), 6.71 (s, 1H; 6.48 (dm, 1H); 6.46-6.39 (dm, 1H); 6.34 (dm, 1H); 3.67 (s, 9H); 3.48 (br s, 8 H); 3.19 (s, 6H).

Beispiel 43: 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (im folgenden mit L34 bezeichnet)

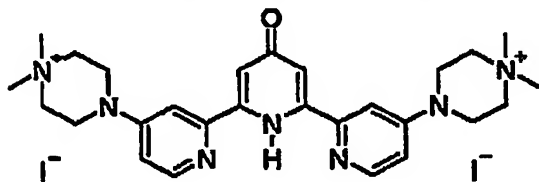


(139)

Ein Gemisch aus 10.89 g (34.2 mmol) 4,4''-Dichlor-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (L16 in Beispiel 25), 68.6 g (685 mmol, 76.1 ml) 1-Methyl-piperazin und 233 mg (1.71 mmol, 0.05 Äquivalente) Zink(II)-chlorid in 200 ml 2-Methyl-2-butanol wird für 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Man engt am Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Das Rohprodukt wird aus Essigsäureethylester/Methanol 33:1 (v/v) umkristallisiert. Man nimmt in 100 ml Wasser auf, stellt mit 4N Natronlauge auf pH 8-9, und filtriert leicht beiges 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on ab.

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): 8.32 (d, 2H, $J=5.9$ Hz); 7.18 (dm, 2H); 6.93 (s, 2H); 6.68 (dd, 2H; $J=5.9, 2.3$ Hz); 3.41-3.32 (tm, 8H); 2.55-2.44 (tm, 8H); 2.29 (s, 6H).

Beispiel 44: Zweifach-Quaternisierung von 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on mit Methyljodid (im folgenden mit L35 bezeichnet)

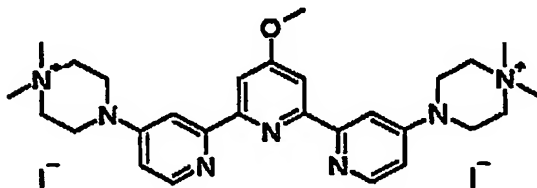


(140)

Zu einer Suspension von 3.12 g (7 mmol) 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (L34 in Beispiel 43) in 150 ml Acetonitril tropft man 8.7 ml (19.9 g, 140 mmol) Methyljodid zu. Man rührt während 5 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert und wäscht (Acetonitril) das entstandene, zweifach quaternisierte, weissliche 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on ($C_{27}H_{37}I_2N_7O$).

1H -NMR (360 MHz, D_2O): 7.73 (d, 2H, $J=5.9$ Hz); 6.88 (s, 2H); 6.63-6.54 (dm, 2H); 6.45 (s, 2H); 3.69-3.43 (dm, 16H); 3.20 (s, 12H).

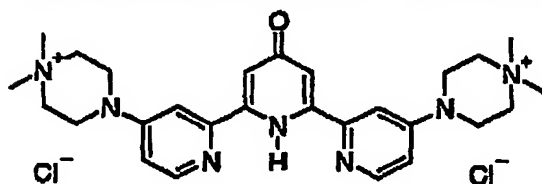
Beispiel 44a: Dreifach-Methylierung von 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on mit Methyljodid (Ligand L35a)



(141)

Zu einer Suspension von insgesamt ca. 30 mg Natriumhydrid (ca. 0.75 mmol, 60-proz. in Mineralöl) in 3 ml abs. N,N-Dimethylformamid werden bei 4°C 156 mg (0.35 mmol) 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (L34 in Beispiel 43) gegeben. Man rührt noch 20 Minuten bei dieser Temperatur, erwärmt für eine Stunde auf Raumtemperatur, und kühlt erneut ab. Anschliessend werden 66 µl (1.05 mmol) Methyljodid zugetropft, und die Mischung für 20 Minuten in der Kälte bzw. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen und Addition von 2 ml Wasser filtriert man weisses, dreifach methyliertes 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on der Formel $C_{29}H_{39}I_2N_7O$ ab. ^{13}C -NMR (40 MHz, $DMSO-d_6$): 167.2; 156.8; 155.6; 154.7; 149.8; 109.4; 106.4; 105.6; 59.9; 55.5; 50.4; 40.0.

Beispiel 45: Anionentausch bei L35 (Ligand L36)



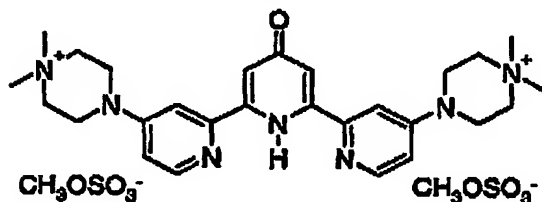
(142)

Man löst 0.96 g (1.32 mmol) mit Methyljodid zweifach quaternisiertes 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on in 10 ml verdünnter HCl (pH=6). Die Lösung wird über eine Ionentauscher-Säule (100 g DOWEX 1x8, 200-400 mesh, Chlorid-Form) eluiert und am Rotationsverdampfer eingengt.

$C_{27}H_{37}Cl_2N_7O \cdot 1.8 HCl \cdot 2 H_2O$, berechnet C 50.03 H 6.66 N 15.13 Cl 20.78, gefunden C 50.47 H 6.67 N 14.90 Cl 20.4 (I-Gehalt <0.3).

1H -NMR (400 MHz, D_2O): 8.17 (dm, 2H, $J=7$ Hz); 7.59 (s, 2H); 7.46 (s, 2H); 7.15 (dm, 2H, $J=7$ Hz); 4.14 (br s, 8H); 3.71 (br s, 8H); 3.30 (s, 12H).

Beispiel 46: Zweifach-Quaternisierung von 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on mit Dimethylsulfat (Ligand L37)



(143)

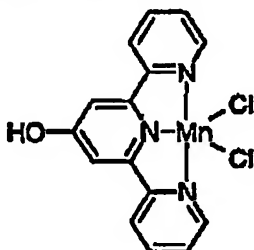
Zu einer Suspension von 6.22 g (13.96 mmol) 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on (L34 in Beispiel 49) in 250 ml Aceton tropft man 2.66 ml (27.92 mmol) Dimethylsulfat zu. Nach 20 Stunden filtriert und wäscht (Aceton) man zweifach quaternisiertes, weissliches 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'-H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on ab.

$C_{29}H_{43}N_7O_6S_2 \cdot 0.39 H_2O$, 704.86; berechnet C 49.42 H 6.26 N 13.91 S 9.10 H_2O 1.00; gefunden C 49.30 H 6.19 N 13.85 S 8.99 H_2O 1.00.

1H -NMR (360 MHz, D_2O): 8.08 (d, $J=5.9$ Hz, 2H); 7.16 (dm, 2H); 6.79 (dd, $J=5.9, 2.3$ Hz); 6.74 (s, 2H); 3.77-3.68 (m, 8H); 3.65 (s, 6 H); 3.59-3.50 (m, 8H).

SYNTHESE VON METALLKOMPLEXEN MIT TERPYRIDINLIGANDEN UND 4-PYRIDONLIGANDEN

Beispiel 47: Mangan(II)-Komplex enthaltend einen Pyridonliganden: ([2,2';6',2'']Terpyridin-4'-ol)Mangan(II)-chlorid



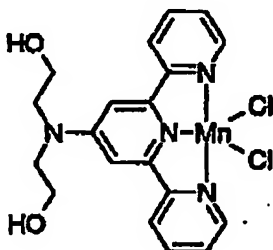
(144)

198 mg (1 mmol) Mangan(II)-chlorid-tetrahydrat werden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 249 mg (1 mmol) 1'H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4'-on L1 versetzt. Man rührt während 24 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert und trocknet den hellgelben Feststoff im Vakuum.

$C_{15}H_{11}Cl_2MnN_3O$, 375.12; berechnet C 48.03 H 2.96 N 11.20 Mn 14.65, gefunden C 48.22 H 3.14 N 11.13 Mn 14.6.

IR (cm^{-1}): 3082 (br, vs), 1613 (s), 1600 (s), 1558 (s), 1429 (m), 1224 (s), 1011 (m), 798 (m).

Beispiel 48: Mangan(II)-Komplex mit einem substituierten Terpyridinliganden: (2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol)Mangan(II)-chlorid



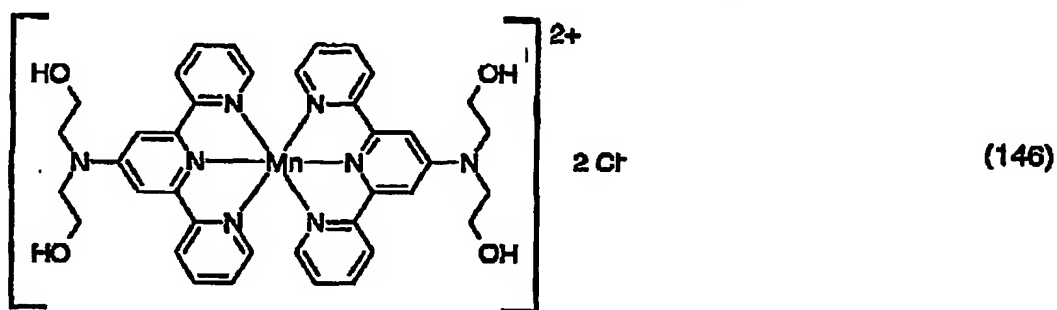
(145)

336 mg (1 mmol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol L7, gelöst in 5 ml Wasser, werden zu 5 ml einer wässrigen Lösung von 198 mg (1 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat getropft. Man rührt noch 20 Minuten bei Raumtemperatur, filtriert und trocknet den hellgelben Feststoff im Vakuum.

$C_{18}H_{20}Cl_2MnN_4O_2 \cdot 0.11 H_2O$; berechnet C 49.16 H 4.39 N 12.07 Mn 11.83, gefunden C 49.23 H 4.38 N 12.07 Mn 12.1.

IR (cm⁻¹): 3512 (w), 3456 (m), 1609 (vs), 1569 (w), 1518 (s), 1532 (w), 1569 (w), 1473 (w), 1444 (s), 1055 (w), 1055 (s), 1013 (vs), 789 (vs).

Beispiel 49: Mangan(II)-Komplex mit zwei substituierten Terpyridinliganden: Bis[2-[(2-Hydroxy-ethyl)-(2,2';6',2'')terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol]Mangan(II)-chlorid



336 mg (1 mmol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-(2,2';6',2'')terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol L7 werden in 5 ml Ethanol/Wasser suspendiert und mit einer ethanolischen Lösung von 99 mg (0,5 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat versetzt. Man rührt während 90 Minuten bei Raumtemperatur nach, filtriert und trocknet den orangegelben Feststoff ab.

C₃₈H₄₀Cl₂MnN₈O₄·H₂O, berechnet C 55.89 H 5.18 N 13.72 Mn 6.73, gefunden C 56.08 H 5.44 N 13.58 Mn 6.66.

IR (cm⁻¹): 3240 (br), 1598 (vs), 1570 (w), 1510 (m), 1473 (m), 1442 (s), 1046 (w), 1011 (vs), 792 (w).

Modifikation von Mangan-gebundenen, substituierten Terpyridin-artigen Liganden, direkte Komplexsynthese: (Beispiel 50)

Beispiel 50: Bis[4,4''-Bis-[(2-hydroxy-ethyl)-methyl-amino]-[2,2';6',2'')terpyridin-4'-ol]Mangan(II)-chlorid

318 mg (1 mmol) L16 wird in 25 ml Methanol mit 426 mg (2.2 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat und 8,8 g (117 mmol) N-Methylaminoethanol unter Argon für 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Man engt ein, und chromatographiert den Rückstand an Silikagel (Dichlormethan/Methanol 4:1).

C₄₂H₅₀Cl₂MnN₁₀O₆, gelber Feststoff.

IR (cm⁻¹): 3238 (br, m), 1603 (vs) 1511 (s), 1536 (m), 1484 (m), 1450 (m), 1356 (w), 1010 (s).

Beispiel 51: Mangan(II)-Komplex mit 1,1-Dimethyl-4-(4'-oxo-1',4'-dihydro-[2,2';6',2'']terpyridin-4-yl)-piperazin-1-ium methosulfat

Zu einer Suspension von 1,1-Dimethyl-4-(4'-oxo-1',4'-dihydro-[2,2';6',2'']terpyridin-4-yl)-piperazin-1-ium methosulfat (L33 in Beispiel 42) in 4 ml Methanol addiert man eine Lösung von 37.6 mg (0.19 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat in 4 ml Methanol. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer (30°C, 20 mbar Enddruck) eingeengt. Man erhält den Mangankomplex der Formel $C_{22}H_{27}Cl_2MnN_6O_6S \cdot 0.38 H_2O$ (Fw = 606.24) als gelbes Pulver; berechnet C 43.59 H 4.62 N 11.55 S 5.29 Cl 11.70 Mn 9.06 H₂O 1.13; gefunden C 43.54 H 4.50 N 11.73 S 5.07 Cl 11.69 Mn 9.06 H₂O 1.14.

Beispiel 52: Mangan-Komplex mit 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on

Zu einer Lösung von 2.33 g (11.8 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat in 100 ml Wasser addiert man ein Äquivalent Ligand L34 (Beispiel 43) Hydrochlorid. Die Lösung wird anschliessend gefriergetrocknet. Man erhält den Mangankomplex der Formel $C_{25}H_{31}Cl_2MnN_7O \cdot 3.73 H_2O \cdot 2.31 HCl$ als gelben Feststoff. Berechnet C 46.06 H 6.30 N 15.04 Cl 12.56 Mn 8.43 H₂O 10.31, gefunden C 46.02 H 5.84 N 14.99 Cl 12.54 Mn 8.17 H₂O 10.52.

Beispiel 53: Mangan-Komplex mit zweifach quaternisiertem 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on

Zu einer Lösung von 2.64 g (13.33 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat in 350 ml Wasser addiert man ein Äquivalent Ligand L37 (Beispiel 46). Die Lösung wird anschliessend gefriergetrocknet. Man erhält den Mangankomplex der Formel $C_{29}H_{43}Cl_2MnN_7O_9S_2 \cdot 3.62 H_2O$ als gelben Feststoff. Berechnet C 39.19 H 5.70 N 11.03 Cl 7.98 Mn 6.18 H₂O 7.34, gefunden C 38.88 H 5.65 N 10.73 Cl 7.77 Mn 5.97 H₂O 7.33.

Beispiel 53a: Mangan(II)-Komplex mit zweifach quaternisiertem 4,4''-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-on

Zu einer Suspension von 419 mg (0.6 mmol) Ligand $C_{29}H_{43}N_7O_9S_2$ (L37 in Beispiel 46) addiert man eine Lösung von 119 mg (0.6 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat in 11 ml Methanol. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer (30°C, 20 mbar Enddruck) eingeengt. Man erhält den Mangankomplex der Formel $C_{29}H_{43}Cl_2MnN_7O_9S_2 \cdot 2.22 H_2O$ (Fw 863.67) als gelbes Pulver; berechnet C 40.33 H 5.54 N 11.35 S 7.43 Cl 8.21 Mn 6.36 H₂O 4.63; gefunden C 41.10 H 5.35 N 11.77 S 7.18 Cl 8.36 Mn 5.91 H₂O 4.64.

Synthese von höherwertigen Mangankomplexen mit substituierten Liganden vom Terpyridin-Typ (Beispiele 54 bis 57) [vgl. Verfahren von J. Limburg et al., Science 1999, 283, 1524-1527 für Terpyridin]:

Beispiel 54: Zu einer Lösung von 1,75 g (7,14 mmol) Mangan(II)-acetat tetrahydrat in 35 ml Wasser werden 1,78 g (7,14 mmol) 1'-H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4'-on L1 zugegeben.

Anschliessend tropft man eine Lösung aus 3,28 g (9,99 mmol Aktivsauerstoff als KHSO_5) Kaliumperoxomonosulfat in 20 ml Wasser zu. Die Mischung wird anschliessend für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend genutscht und mit 25 ml Wasser gewaschen. Man trocknet für 12 Stunden bei 50°C im Vakuum und erhält 2,05 g olivgrünes Pulver. IR (cm^{-1}): 3068 (m), 1613 (m), 1602 (m), 1587 (s), 1480 (m), 1099 (vs), 1053 (w), 1028 (s), 1011 (s), 788 (m).

Beispiel 55: Zu einer Suspension von 1,68 g (5 mmol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol L7 werden 1,23 g (5 mmol) Mangan(II)-acetat tetrahydrat gegeben. Anschliessend addiert man tropfenweise eine Lösung von 1,44 g (4,37 mmol Aktivsauerstoff als KHSO_5) Kaliumperoxomonosulfat in 30 ml Wasser. Zur nunmehr roten Lösung werden insgesamt 25 ml 1M Ammonium-hexafluorophosphat-Lösung getropft. Der Niederschlag wird filtriert und zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Man nimmt den roten Feststoff anschliessend in 30 ml Acetonitril auf, filtriert über einen Papierfilter, und engt ein. Der verbliebene Rückstand wird für 16 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Dichlormethan extrahiert und anschliessend bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,15 g weinrotes Pulver.

IR (cm^{-1}): 2981 (s), 2923 (s), 2866 (m), 2844 (m), 1621 (s), 1571 (w), 1537 (w), 1475 (s), 1356 (m), 1055 (s), 1032 (vs), 1011 (s), 829 (vs), 784 (s), 740 (w).

Beispiel 56: Zu einer Suspension von 168 mg (0,5 mmol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol L7 werden 99 mg (0,5 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat gegeben. Anschliessend addiert man tropfenweise eine Lösung von 144 mg (0,44 mmol Aktivsauerstoff als KHSO_5) Kaliumperoxomonosulfat in 3 ml Wasser. Der fast schwarze Feststoff wird abfiltriert und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

IR (cm^{-1}): 3324 (br, m), 3076 (br), 1614 (s), 1523 (w), 1476 (m), 1154 (w), 1055 (w), 1025 (vs), 925 (w), 647 (s).

ANWENDUNGSBEISPIELE

Anwendungsbeispiel 1: (Bleiche von Morin in Lösung)

Zu einer Lösung von 160 μM Morin in 10 mM Carbonat Puffer pH 10 wurde zum Zeitpunkt $t=0$ 10 μM einer Katalysator Lösung (1:1 Komplex aus Mn(II) chlorid-tetrahydrat mit dem jeweiligen Liganden in Wasser oder Methanol) zugesetzt. Die Lösung befand sich in einer temperaturstabilisierten, mit einem Magnetrührer ausgestatteten Küvette bei 40°C. Gemessen wurde die Extinktion der Lösung bei 410 nm über einen Zeitraum von 50 min. In der Tabelle sind die Werte für die Entfärbung nach einer Versuchsdauer von 5 min in Prozent angegeben:

Tabelle 1

Ligand	Ausmass der Entfärbung nach 5 min (%)
L1	48
L5	36
L6	20
L19	79
L24	31
L25	57
L32	64
L33	42
L34	69
L37	39
10 mM H_2O_2	13
Referenz ohne Katalysator	8

Man erkennt, dass die Bleichwirkung der erfindungsgemäßen Substanzen, der Referenz (System ohne Katalysator) sowie der von 10 mM Wasserstoffperoxid allein überlegen ist.

Anwendungsbeispiel 2: (Bleichwirkung in Waschmitteln)

7,5 g weisses Baumwollgewebe und 2,5 g einer Teeanschmutzung (BC01, CFT) auf Baumwollgewebe werden in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält ein Standardwaschmittel (IEC 60456 A*) in einer Konzentration von 7,5 g/l. Die Katalysator-Konzentration (1:1-Komplex aus Mangan(II)chlorid-tetrahydrat mit Ligand L19, hergestellt in

wässriger Lösung) beträgt 20, 50 und 100 $\mu\text{mol/l}$. Der Waschprozess findet in einem Stahlbecher in einem LINITEST-Apparat während 60 Minuten bei 40°C statt. Zur Bewertung der Bleichergebnisse wird die durch die Behandlung hervorgerufene Helligkeitszunahme ΔY (Helligkeitsdifferenz gemäss CIE) der Anschmutzung durch Remissionsmessungen ermittelt, im Vergleich zu Werten ohne Zusatz von Katalysator.

Es wurden folgende Helligkeitszunahmen gefunden:

20 μM Katalysator: $\Delta Y = 0,9$

50 μM Katalysator $\Delta Y = 1,1$

100 μM Katalysator $\Delta Y = 2,4$

Anwendungsbeispiel 3: (Bleiche von Teeflecken auf Melaminplatten)

Mit Tee beschmutzte Melaminplatten dienen zur Illustration der erfindungsgemäßen Aktivität der Terpyridin-Komplexe für die Bleiche harter Oberflächen, insbesondere von Küchenoberflächen. Eine Lösung, die 100 ppm eines Katalysators in Carbonat Puffer enthält (1:1-Komplex aus Mangan(II)chlorid-tetrahydrat mit Ligand L19,) wird bei Raumtemperatur auf die Teeanschmutzung gegeben und dort über Nacht gelassen. (Zur Bewertung der Bleichergebnisse wird die durch die Behandlung hervorgerufene Helligkeitszunahme ΔY (Helligkeitsdifferenz gemäss CIE) der Anschmutzung durch Remissionsmessung ermittelt im Vergleich zu Werten ohne Zusatz von Katalysator. Im konkreten Fall führt die Zugabe des Katalysators zu einer Helligkeitszunahme von 1.1.

Patentansprüche

1. Verwendung mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1)



worin

Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

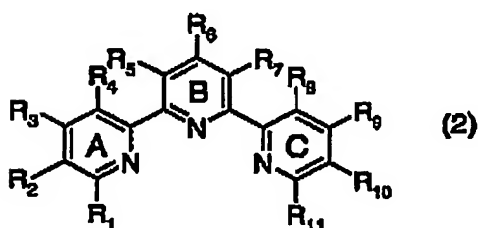
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L ein Ligand der Formel (2)



ist, worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅; -N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆; -(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆; -N(R₁₃)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₃)-(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆; -N[(C₁-C₆alkylen)-N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆]₂; -N(R₁₃)-N-R₁₄R₁₅ oder -N(R₁₃)-N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆, worin R₁₆ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₄ und R₁₅

zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeutet,

als Katalysatoren für Oxidationen mit molekularen Sauerstoff und/oder Luft.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Me Mangan ist, welches im Oxidationszustand II, III, IV oder V vorliegt.

3. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass X CH_3CN , H_2O , F, Cl, Br, HOO^\cdot , O_2^{2-} , O^{2-} , $\text{R}_{17}\text{COO}^\cdot$, $\text{R}_{17}\text{O}^\cdot$, LMeO^\cdot oder LMeOO^\cdot ist, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist, und L und Me die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

4. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y $\text{R}_{17}\text{COO}^\cdot$, ClO_4^\cdot , BF_4^\cdot , PF_6^\cdot , $\text{R}_{17}\text{SO}_3^\cdot$, $\text{R}_{17}\text{SO}_4^\cdot$, SO_4^{2-} , NO_3^\cdot , F, Cl, Br oder I ist, worin R_{17} Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl ist.

5. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, bedeutet.

6. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass m eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1, bedeutet.

7. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass p eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2, bedeutet.

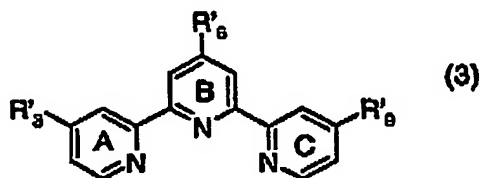
8. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass z eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+ bedeutet.

9. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass Aryl für unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxyl substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht.

10. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem von R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom gebildeten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring um einen unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring handelt.

11. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass R_5 bevorzugt C_1 - C_{12} -Alkyl; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder $-SO_3R_{12}$ ist, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, ein Kation, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ oder $-OR_{13}$ bedeutet, worin R_{13} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$, worin R_{13} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden; $-NR_{14}R_{15}$ oder $-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$ bedeutet, worin R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden; und R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} die oben angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff bedeuten.

12. Verwendung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Liganden L um eine Verbindung der Formel (3)



handelt, worin

R'_3 , R'_6 und R'_9 die in Anspruch 11 für R_6 angegebenen Bedeutungen haben.

13. Verwendung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R'_3 , R'_6 und R'_9 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino; oder ein unsubstituierter oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring sind.

14. Verwendung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 Hydroxy ist.

15. Verwendung gemäss Anspruch 1 – 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Metallkomplexverbindung der Formel (1')



Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

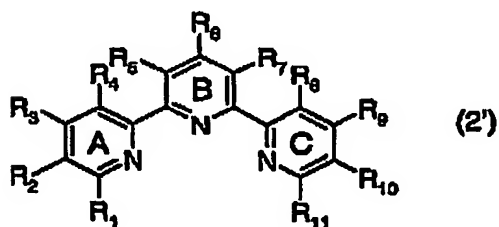
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes ist,

Y ein Gegenion ist,

$q = z/(\text{Ladung } Y)$, und

L' ein Ligand der Formel (2')



ist, worin

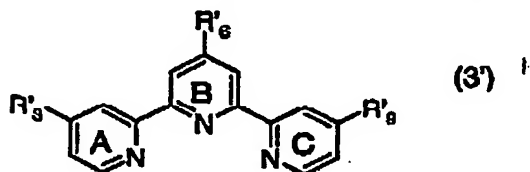
R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder -

SO_3R_{12} , worin R_{12} jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl oder Aryl ist; $-\text{SR}_{13}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ oder $-\text{OR}_{13}$, worin R_{13} jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl oder Aryl ist; $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$; $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-(C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}]_2$; $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-(C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$; $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}]_2$; $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N-R}_{14}\text{R}_{15}$ oder $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$, worin R_{13} die oben angegebenen Bedeutungen hat und R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeutet, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten $\text{R}_1 - \text{R}_{11}$ ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält, verwendet wird.

16. Verwendung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass

R_6 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl; unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-\text{COOR}_{12}$ oder $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$, worin R_{12} jeweils Wasserstoff, ein Kation, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-\text{SR}_{13}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ oder $-\text{OR}_{13}$, worin R_{13} jeweils Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$; $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-(C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-(C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$; $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N-R}_{14}\text{R}_{15}$ oder $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$, worin R_{13} eine der obigen Bedeutungen haben kann und R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R_{14} und R_{15} zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und/oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann, und R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben können oder Wasserstoff bedeuten.

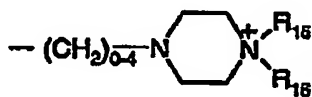
17. Verwendung gemäss Anspruch 15 - 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Liganden L' um eine Verbindung der Formel (3')



handelt, worin

R'3, R'6 und R'9 die in Anspruch 15 - 16 für R6 angegebenen Bedeutungen haben, wobei R'3 und R'9 zusätzlich Wasserstoff sein können.

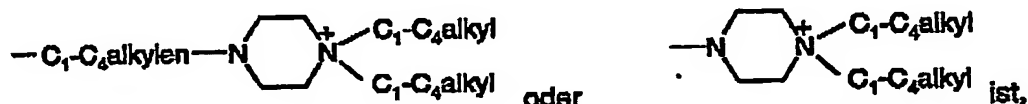
18. Verwendung gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass R'3, R'6 und R'9 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; -COOR12 oder -SO2R12, worin R12 jeweils Wasserstoff, ein Kation, C1-C4-Alkyl oder Phenyl ist; -SR13, -SO2R13 oder -OR13, worin R13 jeweils Wasserstoff, C1-C4-Alkyl oder Phenyl ist; -N(CH3)-NH2 oder -NH-NH2; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C1-C4-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C1-C4-Alkyl-N⁺R14R15R16, worin R14, R15 und R16 unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy substituiertes C1-C12-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind oder R14 und R15 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein C1-C4-Alkyl oder durch mindestens ein unsubstituiertes C1-C4-Alkyl und/oder substituiertes C1-C4-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C1-C4-Alkyl-NR14R15, worin R14 und R15 die oben genannten Bedeutungen haben kann; oder einen Rest



worin R_{15} und R_{16} die oben genannten Bedeutungen, bevorzugt, C_1-C_4 alkyl, haben und der Ring gegebenenfalls substituiert ist, bedeuten, wobei R'_3 und R'_9 ebenfalls noch Wasserstoff sein können.

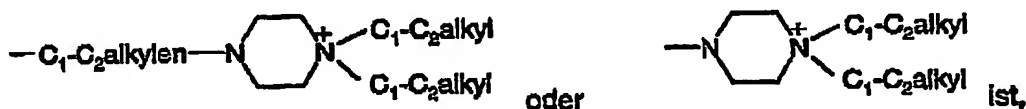
19. Verwendung gemäss Anspruch 17 - 18, dadurch gekennzeichnet, dass R_5 Hydroxy ist.

20. Verwendung gemäss den Ansprüchen 15 - 19, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{11}$, bevorzugt einer der Substituenten R_9 , R'_3 , R_6 , R'_6 , R_9 und/oder R'_9 , einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellt.

21. Verwendung gemäss Anspruch 15 - 20 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten $R_1 - R_{11}$, bevorzugt einer der Substituenten R_9 , R'_3 , R_6 , R'_6 , R_9 und/oder R'_9 , einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die Alkylgruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellt.

22. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 zum Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial oder zur Verhinderung des Wiederaufziehens von

migrierenden Farbstoffen im Rahmen eines wasserstoffperoxid-freien Waschprozesses, oder zum Reinigen von harten Oberflächen, verwendet.

23. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') als Katalysatoren für Reaktionen mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft zum Bleichen im Rahmen der Papierherstellung verwendet.

24. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') als Katalysatoren für selektive Oxidationen im Rahmen der organischen Synthese verwendet.

25. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') in Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmitteln verwendet.

26. Verwendung gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') in dem Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel in situ gebildet werden.

27. Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, enthaltend

- I) 0 - 50 Gew-%, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 0 - 70 Gew-%, C) einer Buildersubstanz,
- III) D) Metallkomplexverbindungen der Formel (1) und/oder (1') wie in den Ansprüchen 1 - 26 definiert, in einer Menge, die in der Flotte eine Konzentration von 0,5 - 100, vorzugsweise 1 - 50 mg/l Flotte ergibt, wenn man der Flotte 0,5 bis 20 g/l des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittels zusetzt, und
- IV) Wasser bis 100 Gew-%

wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels bedeuten.

28. Feste Zubereitungen, enthaltend

- a) 1 bis 99 Gew-% mindestens einer Metallkomplexverbindung wie in den Ansprüchen 1 - 21 definiert

- b) 1 bis 99 Gew-% eines Bindemittels,
- c) 0 bis 20 Gew-% eines Umhüllungsmaterials,
- d) 0 bis 20 Gew-% eines weiteren Zusatzes sowie
- e) 0 bis 20 Gew-% Wasser.

29. Feste Zubereitungen gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Granulate handelt.

Zusammenfassung

Verwendung mindestens einer Metallkomplexverbindung der Formel (1)



worin Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,

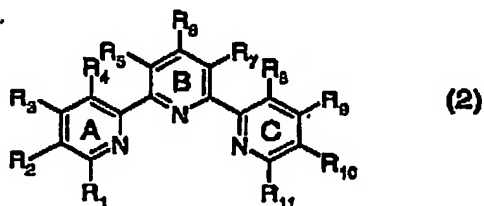
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L ein Ligand der Formel (2)



ist, worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl ist; -NR₁₄R₁₅; -(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅; -N⁺R₁₄R₁₅R₁₆; -(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆; -N(R₁₃)-(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆alkylen)-NR₁₄R₁₅]₂; -N(R₁₃)-(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆; -N[(C₁-C₆alkylen)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆]₂; -N(R₁₃)-N-R₁₄R₁₅ oder -N(R₁₃)-N⁺R₁₄R₁₅R₁₆, worin R₁₃ die oben angegebenen Bedeutungen hat und R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl sind, oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeutet,

als Katalysatoren für Oxidationen mit molekularem Sauerstoff und/oder Luft.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.